

Kupfer-Chalkogenide für photovoltaische Anwendungen

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Sebastian Siol, M. Sc. aus Darmstadt
Tag der Einreichung: 4. Juli 2014, Tag der Prüfung: 2. Oktober 2014
Darmstadt 2014 — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

FB11: Material- und Geowissenschaften



Kupfer-Chalkogenide für photovoltaische Anwendungen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur (Dr. Ing.)

genehmigte Dissertation von Sebastian Siol, M. Sc. aus Darmstadt

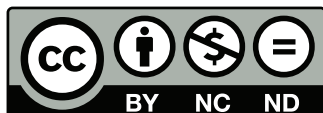
1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 4. Juli 2014
Tag der Prüfung: 2. Oktober 2014

Darmstadt 2014 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-41782](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-41782)
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4178>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutsch-
land
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
I. Grundlagen und Methodik	5
2. Grundlagen	7
2.1. Halbleitergrenzflächen	7
2.1.1. Kontaktbildung an Halbleitergrenzflächen	7
2.1.2. Modelle zur Beschreibung der Bandanpassung	10
2.1.3. Der Stromtransport über die Grenzfläche	16
2.2. Grundlagen der Photovoltaik	18
2.2.1. Der p-n-Kontakt	18
2.2.2. Die p-i-n-Struktur	19
2.2.3. Das Sonnenspektrum	21
2.2.4. Theoretischer Wirkungsgrad	21
2.3. Wachstum dünner Schichten	23
2.3.1. Grundlagen des Schichtwachstums	23
2.3.2. Depositionsverfahren	25
2.4. Die verwendeten Materialien	29
2.4.1. Kupfer(I)Sulfid	29
2.4.2. Kupfer(I)Oxid	34
3. Charakterisierungsmethoden	39
3.1. Photoelektronenspektroskopie (PES)	39
3.1.1. Auswertung der PES-Daten	45
3.1.2. Grenzflächenexperimente	45
3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	47
3.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)	49
3.4. Elektrische Charakterisierung	50
3.5. Photolumineszenz (PL)	52
3.6. IU-Kennlinienmessung	53
3.7. Externe Quantenausbeute (EQE)	56

II. Experimentelles **63**

4. Experimenteller Aufbau **65**

4.1. Das integrierte System DAISY-MAT	65
4.2. Die PVD-Kammer	67
4.3. Die Sputterkammer	71

5. Probenpräparation **73**

5.1. Vorbereitung und Reinigung der Substrate	73
5.2. Deposition dünner Schichten	74
5.2.1. Kupfer(I)Sulfid	74
5.2.2. Kupfer(I)Oxid	77
5.2.3. Zinkoxid	79
5.2.4. Cadmiumsulfid	79
5.3. Herstellung von Solarzellen	80
5.3.1. Herstellung von Superstrat-Zellen	80
5.3.2. Herstellung von Substrat-Zellen	81

III. Ergebnisse und Diskussion **83**

6. Kupfer(I)Sulfid als alternatives Absorbermaterial **85**

6.1. Präparation und Charakterisierung dünner Cu ₂ S-Schichten	85
6.1.1. PES-Analyse	89
6.1.2. XRD-Analyse	91
6.1.3. Untersuchung der Morphologie mittels REM	93
6.1.4. Elektrische Charakterisierung	95
6.1.5. Optische Charakterisierung	98
6.2. Grenzflächenexperimente	104
6.2.1. Experimente zum Frontkontakt	105
6.2.2. Experimente zum Rückkontakt	121
6.2.3. Diskussion der Grenzflächenexperimente	130
6.3. Kupfer(I)Sulfid Solarzellen	133
6.3.1. Solarzellen in Superstratkonfiguration	133
6.3.2. Solarzellen in Substratkonfiguration	149
6.4. Zusammenfassung und Ausblick	158

7. Kupfer(I)Oxid als alternatives Absorbermaterial **167**

7.1. Präparation und Charakterisierung dünner Cu ₂ O-Schichten	167
7.1.1. PES-Analyse	167
7.1.2. XRD-Analyse	175
7.1.3. Untersuchung der Morphologie mittels REM	176
7.1.4. Elektrische Charakterisierung	178

7.1.5. Optische Charakterisierung	179
7.2. Grenzflächenexperimente	184
7.2.1. Experimente zum Frontkontakt	184
7.2.2. Experimente zum Rückkontakt	199
7.3. Kupfer(I)Oxid Solarzellen	204
7.4. Zusammenfassung und Ausblick	217
8. Schlussfolgerungen und Perspektiven	227
Literaturverzeichnis	233
Abkürzungsverzeichnis	253
A. Anhang	255
A.1. Referenzdaten	255
A.1.1. PES-Literaturwerte	255
A.1.2. Thermodynamische Eigenschaften ausgewählter Verbindungen	256
A.2. Ergänzende Daten zum Aufbau	257



1 Einleitung

Im Zuge des weltweit steigenden Energiebedarfs und des Ausbaus an erneuerbaren Energien gewinnt die Forschung und Entwicklung im Bereich der alternativen Solarzellentechnologien zunehmend an Bedeutung [1].

In diesem Zusammenhang werden seit geraumer Zeit Dünnschichtsolarzellen als vielversprechende und ökonomisch konkurrenzfähige Alternative zu konventionellen Silizium-Solarzellen der ersten Generation erforscht. Obwohl die Kosten für Dünnschichtsolarzellen in den letzten Jahren stark reduziert werden konnten, sind die Voraussetzungen für eine vollständige Substitution fossiler Primärenergieträger noch nicht gegeben. Bei den etablierten Dünnschichttechnologien sind insbesondere die Ressourcenverfügbarkeit (CdTe , Cu(In,Ga)(S,Se)_2) sowie vergleichsweise niedrige Wirkungsgrade ($\mu\text{c/a-Si}$) limitierende Faktoren [2]. Aus diesem Grund ist, neben einer Weiterentwicklung dieser Technologien, die Erschließung neuer Materialien sowie Bauelementstrukturen für die Dünnschichtphotovoltaik von Interesse.

In einer Studie der UC Berkeley wurden 2008 von Wadia et al. die Extraktionskosten sowie die Verfügbarkeit für verschiedene Absorbermaterialien untersucht. Dabei lieferte die Studie insbesondere für Cu_2S und Cu_2O vielversprechende Ergebnisse [2]. Beide Materialien sind ungiftig, bieten eine hohe Absorption im relevanten Wellenlängenbereich sowie eine exzellente Ressourcenverfügbarkeit. Während die Bandlücke von Cu_2S mit $E_{\text{g-Cu}_2\text{S}} \approx 1,2 \text{ eV}$ theoretische Konversionseffizienzen von bis zu $\eta_{\text{max}} \approx 30\%$ ermöglicht, beträgt das Shockley-Queisser-Limit für Cu_2O ($E_{\text{g-Cu}_2\text{O}} = 2,1 \text{ eV}$) $\eta_{\text{max}} = 21\%$ [3]. Neben der Anwendung als alternatives Absorbermaterial wurde Cu_2O in den letzten Jahren auch hinsichtlich eines Einsatzes als Photokathode für die Wasserspaltung untersucht [4].

Die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen auf Basis der Kupferchalkogenide Cu_2S sowie Cu_2O war bereits in den frühen 1970er Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Dabei gehörten Solarzellen auf Basis eines $\text{CdS/Cu}_2\text{S}$ -Heterokontakts lange Zeit zu den vielversprechendsten Systemen in der Dünnschicht-Photovoltaik. Die bis dato beste Cu_2S -basierte Solarzelle wurde 1981 von Hall et al. vorgestellt, basierte auf einer $\text{Cu}_2\text{S/Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ -Heterostruktur und erreichte eine Effizienz von über $\eta > 10\%$ [5].

Aufgrund fortwährender Stabilitätsprobleme im Fall von Cu_2S beziehungsweise niedriger Effizienzen im Fall von Cu_2O verlagerten sich die Forschungsbemühungen nach einiger Zeit jedoch zu anderen Solarzellentechnologien wie CuInSe_2 (CIS) oder CdTe [6].

In den letzten Jahren ist jedoch durch die Nachfrage nach kostengünstigen und ökologisch unbedenklichen Absorbermaterialien ein erneutes Interesse an Cu_2S und Cu_2O zu verzeichnen. Trotz der intensiven Forschungsbemühungen in der Vergangenheit bleiben viele interessante Kernfragen nach wie vor ungeklärt¹. Zusätzlich ist in den letzten Jahren das Verständnis für die materialwissenschaftlichen Zusammenhänge in der Realisierung von Dünnschichtsolarzellen gewachsen, so dass eine erneute Untersuchung beider Materialien hinsichtlich ihrer Eignung für photovoltaische Anwendungen lohnenswert ist.

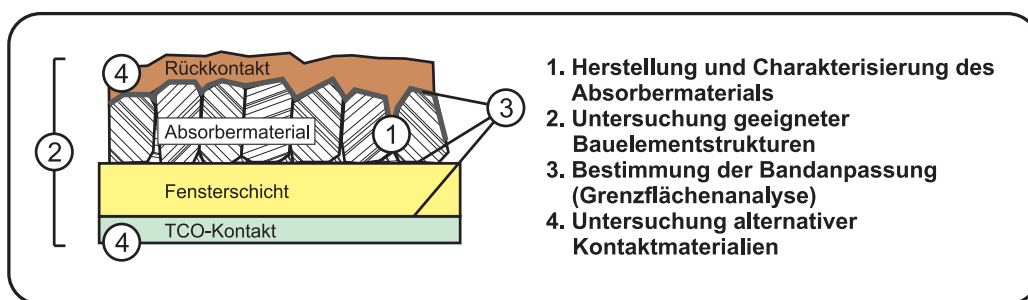


Abbildung 1.1.: Skizzenhafte Darstellung der Arbeitsschwerpunkte für die Untersuchung der Absorbermaterialien Cu_2S und Cu_2O sowie deren Einsatz in Dünnschichtsolarzellen.

Diese Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit dem Einsatz von Cu_2S und Cu_2O als Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen. Abbildung 1.1 illustriert die vier thematischen Schwerpunkte, die diesbezüglich sowohl für Cu_2S als auch Cu_2O bearbeitet wurden.

Zunächst wurde die physikalische Gasphasenabscheidung der jeweiligen Materialien optimiert, um einerseits eine Bewertung der Materialeigenschaften hinsichtlich der Eignung als Absorber durchzuführen und andererseits gezielt Einfluss auf kritische Schichteigenschaften — wie beispielsweise die Stöchiometrie oder Morphologie — nehmen zu können.

Die Abscheidung dünner Cu_2S - beziehungsweise Cu_2O -Schichten unter UHV-Bedingungen ermöglicht es zudem, Ansätze für alternative Bauelementstrukturen zu entwickeln und die jeweiligen Bandstrukturen mit Hilfe von in-situ Grenzflächenexperimenten zu bestimmen. Im Fall von Cu_2S steht dabei eine Erhöhung der Bauteilstabilität im Vordergrund, während im Fall von Cu_2O eine Untersuchung der Bandanpassungen Aufschluss über mögliche Einschränkungen in der

¹ Eine detailliertere Beschreibung des aktuellen Forschungsstands der jeweiligen Solarzellentechnologien ist in den Kapiteln 2.4.1 und 2.4.2 gegeben.

Effizienz des untersuchten Zelldesigns liefern soll. Anhand der so gewonnenen Erkenntnisse können schließlich Solarzellen hergestellt und charakterisiert werden, um die prinzipielle Eignung der Absorbermaterialien Cu_2S und Cu_2O sowie der vorgestellten Devicestrukturen zu überprüfen.

Die vorliegende Arbeit soll das Verständnis für die Perspektiven und mögliche Limitierungen von Cu_2S - sowie Cu_2O -basierten Dünnschichtsolarzellen fördern. Dabei sind viele der Herausforderungen, die sich aus der Herstellung dieser Solarzellen ergeben, auch auf andere Materialsysteme übertragbar.

Nach einer Beschreibung der wichtigsten theoretischen und methodischen Grundlagen (Kapitel 2 und 3) werden zunächst der experimentelle Aufbau sowie die Vorgehensweise bei der Präparation der Proben erläutert (Kapitel 4 und 5). Anschließend folgt die Beschreibung der durchgeführten Experimente sowie der entsprechenden Ergebnisse. Aus Gründen der Übersicht werden die beiden untersuchten Materialien Cu_2S und Cu_2O getrennt behandelt (Kapitel 6 für Cu_2S und Kapitel 7 für Cu_2O). Dabei ist jedes Kapitel in jeweils drei Abschnitte unterteilt.

Der erste Abschnitt behandelt die Herstellung und Charakterisierung des Materials. Im zweiten Abschnitt werden mögliche Devicestrukturen und die entsprechenden Bandanpassungen diskutiert. Der dritte Abschnitt befasst sich letztlich mit der Herstellung und Charakterisierung von Solarzellen.

Abschließend werden die Ergebnisse zusammenfassend diskutiert und bewertet sowie Perspektiven für zukünftige Anwendungs- und Forschungsgebiete aufgezeigt (Kapitel 8).



Teil I

Grundlagen und Methodik



2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige der für diese Arbeit relevanten Grundlagen beschrieben. Dabei wird hauptsächlich auf die Themen eingegangen, die für das Verständnis dieser Arbeit von übergeordneter Relevanz sind. Für weiterführende Informationen wird in den jeweiligen Abschnitten auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.

2.1 Halbleitergrenzflächen

Ein Teil der Experimente in dieser Arbeit befasst sich mit der Bandanpassung an Halbleitergrenzflächen. Im folgenden Abschnitt werden daher die Kontaktbildung an Halbleitergrenzflächen sowie die Vorhersage von Bandanpassungen und deren Auswirkung auf den Stromtransport über die Grenzfläche beschrieben. Auf eine grundlegende Beschreibung von Halbleitern und deren Eigenschaften wird an dieser Stelle verzichtet. Diesbezüglich bieten die Referenzen [7–10] einen umfassenden Überblick.

2.1.1 Kontaktbildung an Halbleitergrenzflächen

Bandverbiegung und Barrierenbildung

Beim Kontakt zweier unterschiedlicher Halbleitermaterialien fließen solange Elektronen vom einen in das andere Material bis die Fermi-niveaus im thermodynamischen Gleichgewicht angeglichen sind. Auf diese Weise entstehen sogenannte Anreicherungs- bzw. Verarmungsrandschichten. Aus der Poisson-Gleichung (Gleichung 2.1) geht hervor, dass aus der Raumladung unmittelbar ein elektrostatischer Potentialgradient hervorgeht:

$$\Delta\varphi(x) = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (2.1)$$

Hierbei beschreibt Δ den Laplace-Operator, $\varphi(x)$ das elektrostatische Potential, ρ die Ladungsdichte, ϵ die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters sowie

ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Wird davon ausgegangen, dass die Ionisation der Dotieratome ortsunabhängig ist, also $\rho(x) = \text{const.} = q \cdot N_D$ (Schottky-Näherung bzw. „depletion approximation“), ergibt sich ein parabolischer Bandverlauf.

Die Diffusionsspannung V_D ist durch den Maximalwert dieser Bandverbiegung gegeben und kann durch Integration der Poisson-Gleichung unter Berücksichtigung der Schottky-Näherung berechnet werden:

$$V_D = -\frac{q \cdot N_D \cdot W^2}{2\epsilon\epsilon_0}. \quad (2.2)$$

Hierbei ist W die Breite der Raumladungszone, V_D die Diffusionsspannung sowie N_D die Dotierkonzentration. Durch Umstellen von Gleichung 2.2 folgt für die Breite der Raumladungszone:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_D}{q \cdot N_D}}. \quad (2.3)$$

Die Ausdehnung der Raumladungszone (RLZ) liegt typischerweise im Bereich von 10 nm-100 nm. Da für das gesamte System Ladungsneutralität gefordert ist, muss eine Gegenladung zur Ladung in der Grenzfläche existieren. Diese kann entweder auf der anderen Seite der Grenzfläche oder aber auch an der Oberfläche vorliegen. Je nach Kontaktphase kann diese Ladung unterschiedlich verteilt sein. Bei einem Halbleiter/Metall-Übergang beispielsweise sind die Ladungen auf einen Bereich nahe der Grenzfläche beschränkt, während bei Oberflächenzuständen die Gegenladung direkt auf der Oberfläche liegt.

Die relative Anordnung der Bänder an einer Grenzfläche wird als Bandanpassung bezeichnet. Die Bandanpassung, sowohl an Halbleiter/Metall-Kontakten als auch an Halbleiter-Heterokontakten, kann die Funktionsweise eines elektronischen Bauteils maßgeblich beeinflussen. Aus diesem Grund ist die Bestimmung, aber auch die Vorhersage und gezielte Veränderung, von Bandanpassungen („Grenzflächen-Engineering“) von größter Wichtigkeit.

Üblicherweise weisen unterschiedliche Materialien unterschiedliche Lagen des Leitungs- sowie Valenzbandes auf, so dass an den Grenzflächen im Verlauf der jeweiligen Bänder Diskontinuitäten (engl. *Offset*) auftreten können. Diese können als Barrieren für den Ladungstransport an der Grenzfläche fungieren und sind essentielle Kenngrößen in der Beschreibung von Bandanpassungen. Zusätzlich kann es aufgrund des zuvor beschriebenen Ladungsausgleichs zu Bandverbiegungen kommen.

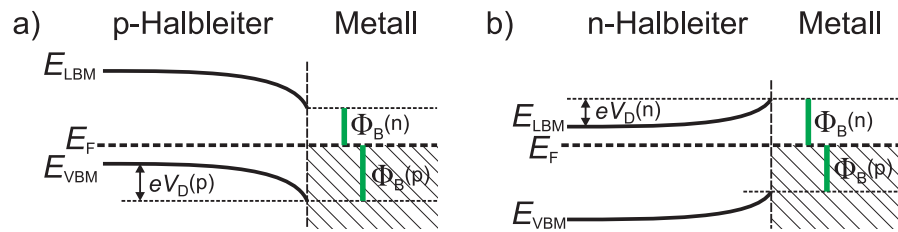


Abbildung 2.1.: Bandanpassung eines Halbleiter/Metallkontakts für a) einen p-Halbleiter; b) einen n-Halbleiter. Dargestellt sind die resultierenden Barrieren $\Phi_B(n, p)$ sowie die Bandverbiegung $eV_D(n, p)$.

Abbildung 2.1 zeigt die Bandanpassung unterschiedlicher Halbleiter/Metall-Kontakte. Als Barriere am Halbleiter/Metall-Kontakt $\Phi_B(n, p)$ wird der Abstand des Fermi-niveaus zur jeweiligen Bandkante bezeichnet. Die Barrierenhöhe ist spezifisch für bestimmte Materialkombinationen und unabhängig von der Dotierung.

Im Fall eines Halbleiter-Heterokontaktes werden die Barrieren als Leitungsband- ΔE_{LB} beziehungsweise Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} bezeichnet. Auch für den Fall des Halbleiter-Heterokontaktes ist die Ausbildung der Barrieren materialspezifisch. Abbildung 2.2 zeigt die Bandanpassung eines solchen Kontakts mit und ohne Ladungsausgleich. So wird deutlich, dass die Ausbildung der Barrieren unabhängig von den jeweiligen Bandverbiegungen ist.

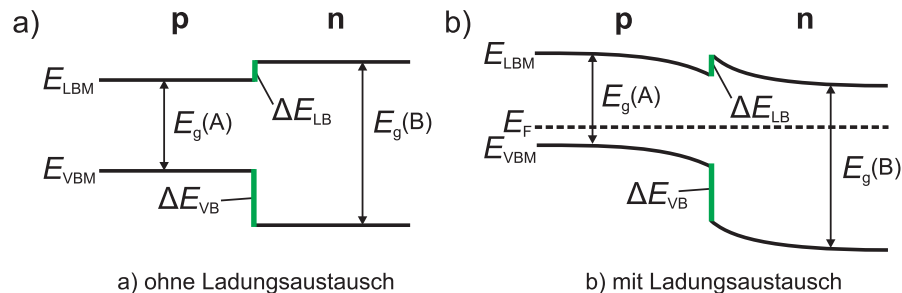


Abbildung 2.2.: Barrieren an der Halbleiter-Heterogrenzfläche: a) Bandanpassung ohne Ladungsausgleich. b) Bandanpassung mit Ladungsausgleich. Die Leitungsband- ΔE_{LB} beziehungsweise Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} ist unabhängig von der Dotierung.

Oberflächen- und Grenzflächenpotentiale

Der Abstand von Vakuum zu Fermi-niveau ist sowohl für Metalle als auch Halbleiter durch die Austrittsarbeit Φ definiert. Für einen Halbleiter ist auf Grund einer möglichen Variation des Fermi-niveaus anhand von Φ jedoch keine Aussage über den Abstand der Bandkanten zum Vakuumniveau E_{vac} möglich. Hierfür

werden zusätzliche Größen benötigt. Die Ionisationsenergie I beschreibt den Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Vakuumniveau, die Elektronenaffinität χ den Abstand zwischen Leitungsbandminimum und Vakuumniveau.

Liegen Oberflächenzustände vor, kann sich, auch ohne Kontaktmaterial, eine Bandverbiegung ausbilden. So ist es möglich, dass sich die Eigenschaften des Halbleiters an der Oberfläche und im Volumen erheblich unterscheiden. Während dies die Austrittsarbeit des Materials beeinflusst, bleiben Ionisationsenergie und Elektronenaffinität konstant.

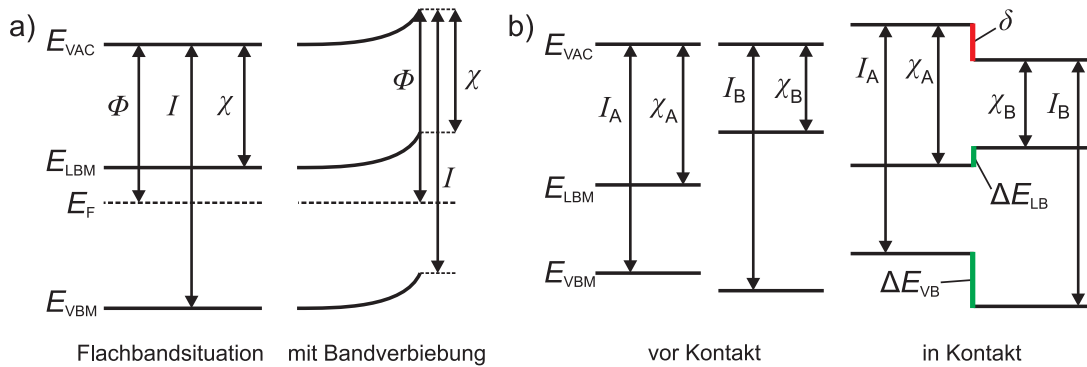


Abbildung 2.3.: a) Energiediagramm eines Halbleiters in Flachbandsituation und mit einer Bandverbiegung aufgrund von Oberflächenzuständen. Die Austrittsarbeit Φ ist variabel, während Ionisationsenergie I und Elektronenaffinität χ unter Berücksichtigung der Oberflächenorientierung als materialspezifische Konstanten anzusehen sind. b) Darstellung der Bandanpassung einer Halbleiter-Heterogrenzfläche mit Grenzflächendipol δ (nach [11])

Abbildung 2.3 a) illustriert eine entsprechende Bandverbiegung einschließlich der diskutierten Größen. Beim Kontakt zweier Materialien gleichen sich die Fermi-niveaus durch Ladungsausgleich an. Dabei können sich sogenannte Grenzflächendipole ausbilden. Diese Dipolschichten können durch Grenzflächendefekte hervorgerufen werden. Eine mögliche Ursache für die Entstehung derartiger Defekte kann beispielsweise eine hohe Gitterfehlانpassung der Materialien sein. Besteht keine ausreichend hohe Bandverbiegung — zum Beispiel aufgrund von Fermi-Level-Pinning — kann das Kontaktpotential durch ein entsprechendes Dipolpotenzial δ kompensiert werden.

2.1.2 Modelle zur Beschreibung der Bandanpassung

Die Vorhersage von Bandanpassungen bestimmter Materialkombinationen ist ein wichtiger Forschungsbereich und insbesondere für die Konzeption neuer Bauteile von großer Bedeutung. Im Folgenden soll ein Überblick über die bekanntesten Modelle gegeben werden.

Ferdinand Braun beschrieb bereits im Jahr 1874 die gleichrichtenden Eigenschaften von Metall/Halbleiter-Kontakten [12]. Die erste Erklärung für die Entstehung der entsprechenden Barriere lieferte Walter Schottky im Jahr 1939 [13]. Das zu Grunde liegende Modell wird noch heute als „Schottky-Modell“ bezeichnet. Eine zum Schottky-Modell analoge Theorie zur Vorhersage der Bandoffsets an Halbleiter-Heterogrenzflächen wurde 1962 von Anderson vorgestellt und ist heute als „Anderson-Modell“ bekannt [14]. Beide Modelle beruhen auf der Annahme, dass die Bandanpassung an der Grenzfläche allein durch die Anpassung der Vakuumniveaus bestimmt wird.

Das Schottky-Modell

Beim Kontakt eines Halbleiters mit einem Metall findet ein Ladungsausgleich statt. Dabei fließen Elektronen vom Material mit der größeren zum Material mit der kleineren Austrittsarbeit Φ . So führt die Kontaktierung eines p-Halbleiters mit einem Metall geringerer Austrittsarbeit beispielsweise zur Ionisation der Akzeptoren in der Raumladungszone und einer entsprechenden Bandverbiegung.

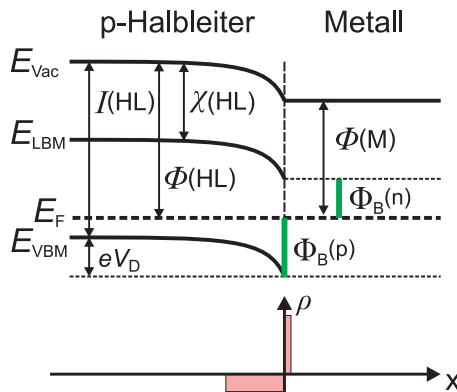


Abbildung 2.4: Darstellung der Bandanpassung am Halbleiter/Metall-Kontakt nach dem Schottky-Modell einschließlich des Verlaufs der Ladungsdichte ρ .

Aus Abbildung 2.4 (vgl. auch Abb. 2.1) können die Barrierenhöhen direkt abgelesen werden. Unabhängig von der Dotierung des Materials gilt dabei:

$$\begin{aligned}\Phi_B(n) &= \Phi(M) - \chi(HL) = \chi(M) - \chi(HL) \\ \Phi_B(p) &= I(HL) - \Phi(M) = I(HL) - I(M).\end{aligned}\tag{2.4}$$

Der Unterschied der Austrittsarbeiten wird durch die Bandverbiegung eV_D kompensiert. Gilt für die Austrittsarbeit des Metalls $\chi(HL) \leq \Phi(M) \leq I(HL)$, so kann die Barrierenhöhe unter der Annahme, dass kein Grenzflächendipol vorliegt, di-

rekt durch die relative Lage des Fermineveaus und der Differenz der Austrittsarbeiten bestimmt werden:

$$\Phi_B(p) = E_{\text{VBM}} - E_F + eV_D = E_{\text{VBM}} - E_F + [\Phi(\text{HL}) - \Phi(\text{M})]. \quad (2.5)$$

Abbildung 2.5: Verlauf der Barrierenhöhe am Halbleiter/Metall-Kontakt in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metalls. Die Steigung des Graphen wird als Grenzflächenindex S bezeichnet.

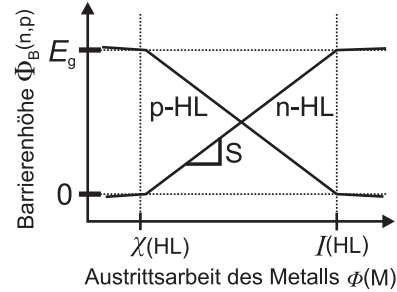


Abbildung 2.5 zeigt den Verlauf der Barrierenhöhe für einen p- und n-Halbleiter nach dem Schottkymodell. Die Steigung des Graphen wird als Grenzflächenindex S bezeichnet. Im Rahmen des Schottky-Modells gilt $S = \pm 1$.

Das Anderson-Modell

Das Anderson-Modell bietet die Möglichkeit zur Vorhersage der Bandanpassung an Halbleiter-Heterogrenzflächen und beruht, wie auch das Schottky-Modell, auf der Elektronenaffinitätsregel.

Nach dem Anderson-Modell gilt für die Berechnung der Leitungsband- beziehungsweise Valenzbanddiskontinuitäten an der Grenzfläche zweier Halbleiter A und B:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{LB}}(A, B) &= \chi(A) - \chi(B) \\ \Delta E_{\text{VB}}(A, B) &= I(B) - I(A). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Die Vorzeichen sind dabei so gewählt, dass die Summe der Diskontinuitäten der Differenz der Bandlücken entspricht.

Sowohl das Schottky-Modell, als auch das Anderson-Modell, bieten Anhaltspunkte für die Bandanpassung an der Grenzfläche. In der Praxis weichen die theoretisch ermittelten Barrierenhöhen, beziehungsweise Offsets jedoch deutlich von der Realität ab. Dabei stützen sich die Modelle auf die Annahme, dass sowohl Ionisationspotential I sowie Elektronenaffinität χ unveränderliche Materialkonstanten sind. Aufgrund von oberflächenspezifischen Dipolen können diese Werte jedoch teilweise deutlich variieren. Ebenso lassen beide Modelle die Möglichkeit eventueller Grenzflächenreaktionen sowie den Einfluss von Grenz-

flächendefekten außer Acht. Dennoch eignen sie sich für eine erste Einschätzung der Bandanpassung, insbesondere wenn keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen.

Grenzflächenzustände und Ladungsneutralitätsniveau

Das im vorangehenden Abschnitt beschriebene Modell von Schottky bietet Anhaltspunkte für die spezifischen Bandanpassungen bestimmter Halbleiter/Metall-Kontakte. In der Praxis gibt es jedoch zum Teil erhebliche Abweichungen zu reellen Bandanpassungen. Dabei weisen die Barrierenhöhen von Halbleiter/Metallkontakten meist wesentlich geringere Variationen mit der Austrittsarbeit des Metalls auf, als durch das Schottky-Modell vorhergesagt [15–17]. Eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen den gemessenen und vorhergesagten Barrieren bietet das sogenannte Fermi-Level-Pinning. Beim Fermi-Level-Pinning ist die Variation des Ferminiveaus im Halbleiter stark eingeschränkt, so dass sich auch die Barriere nur wenig mit der Austrittsarbeit des Metalls ändert. Verschiedene Halbleiter zeigen unterschiedlich starke Tendenzen zum Fermi-Level-Pinning. Dabei ist für Verbindungshalbleiter mit stark ionischem Bindungscharakter ein geringeres Fermi-Level-Pinning zu beobachten [16]. Abbildung 2.6 zeigt eine Darstellung des Grenzflächenindex S in Abhängigkeit der Elektronegativitätsdifferenz der jeweiligen Bindungspartner. In diesem Zusammenhang entspricht ein geringer Grenzflächenindex einem starken Fermi-Level-Pinning und umgekehrt.

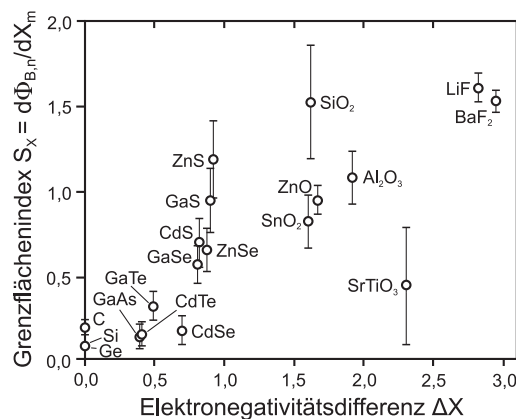


Abbildung 2.6.: Auftragung des Grenzflächenindex S (Slope) über die Elektronegativitätsdifferenz ΔX für verschiedene Halbleiter (nach [16]).

Eine mögliche Erklärung für das Fermi-Level-Pinning liegt in der Existenz von elektronischen Zuständen in der Bandlücke an der Oberfläche, beziehungsweise Grenzfläche des Halbleiters. John Bardeen stellte 1947 ein Modell zur Beschreibung entsprechender Mechanismen an Halbleiteroberflächen vor [18]. Demnach

entstehen die elektronischen Zustände innerhalb der Bandlücke durch nicht abgesättigte chemische Bindungen an der Oberfläche. Für diese Oberflächenzustände existiert eine allgemeine Energieverteilung. Die Lage des Fermi-niveaus für welche diese Oberflächenzustände keine Ladung tragen, wird als Ladungsneutralitätsniveau (engl. charge neutrality level, CNL) E_{CNL} bezeichnet. Die genaue Lage des CNL hängt von den Details der Bandstruktur ab. Für die wichtigsten Halbleiter finden sich entsprechende Daten in der Literatur [15].

Abbildung 2.7: Darstellung des Banddiagramms eines Halbleiters mit Oberflächenzuständen nach dem Bardeen-Modell.

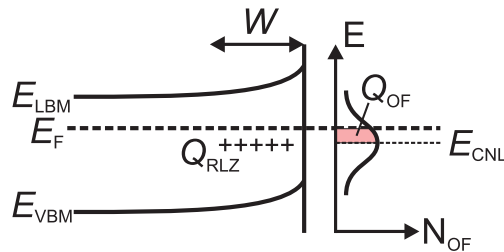


Abbildung 2.7 zeigt das Banddiagramm eines Halbleiters mit Oberflächenzuständen einschließlich der entsprechenden Energieverteilung.

Nach dem Modell von Bardeen wird die durch eine Bandverbiegung induzierte Ladung in der Raumladungszone W durch die Ladung der Oberflächenzustände kompensiert. Diese entsteht, da das Fermi-niveau E_F über dem Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} liegt. Ab einer gewissen Dichte an Oberflächenzuständen ($N_{\text{OF}} > 10^{13} - 10^{14} / \text{eVcm}^2$) stimmen E_F und E_{CNL} annähernd überein ($E_F = E_{\text{CNL}}$). Man spricht von einer „gepinnten Oberfläche“. In diesem Fall ist der Grenzflächenindex nahezu null, was als Bardeen-Limit bekannt ist.

Auch ohne das Vorliegen von kristallographischen Defekten an der Grenzfläche können durch Wechselwirkung des Metalls mit dem Halbleiter Grenzflächenzustände im Halbleiter induziert werden. Zugrunde liegen die Anschlussbedingungen für die Wellenfunktionen an der Grenzfläche. An der Grenzfläche stehen sich die Bandlücke im Halbleiter und eine oszillierende Wellenfunktion im Metall gegenüber. Aufgrund der Anschlussbedingungen für die Wellenfunktion an der Grenzfläche muss die Wellenfunktion im Metall stetig differenzierbar an eine Wellenfunktion im Halbleiter angeknüpft werden. Auf diese Weise wird im Halbleiter eine exponentiell abklingende Wellenfunktion erzeugt. Diese Wellenfunktion ist auf den grenzflächennahen Bereich begrenzt. Die entstehenden elektronischen Zustände können nun je nach Charakter der beteiligten Orbitale positive oder negative Ladungen tragen. In diesem Zusammenhang wird von metallinduzierten Grenzflächenzuständen (engl. metal induced gap states, MIGS) gesprochen. Das entsprechende Modell wurde erstmals 1965 von Heine vorgestellt [19].

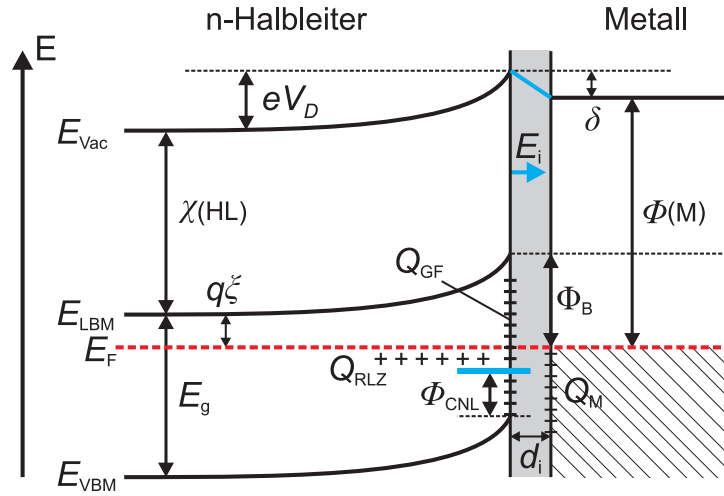


Abbildung 2.8.: Darstellung der Bandanpassung am Halbleiter/Metall-Kontakt nach dem Modell von Cowley und Sze [20]. Angegeben sind die notwendigen Größen zur Berechnung der Barrierenhöhe.

Das Modell von Cowley und Sze ist eine Erweiterung des Modells von Bardeen [20]. In dieser phänomenologischen Beschreibung der Bandanpassung am Halbleiter/Metall-Kontakt werden auch die Grenzflächenzustandsdichte, sowie die Dotierkonzentration des Halbleiters berücksichtigt. Hierzu wird angenommen, dass Halbleiter und Metall durch eine isolierende Schicht der Dicke d_i und einer relativen Permittivität ϵ_i verbunden sind.

Abbildung 2.8 zeigt eine Skizze des Modells einschließlich der zur Berechnung der Barrierenhöhe erforderlichen Größen. Durch die dielektrische Schicht können die Ladungen an der Grenzfläche analog zu einem Plattenkondensator betrachtet werden. Das Dipolpotential δ entspricht dabei der Spannung am Kondensator. Das Kontaktpotential $\Phi(\text{HL}) - \Phi(\text{M})$ wird dabei vollständig durch das Dipolpotential sowie die Bandverbiegung im Halbleiter kompensiert.

Für die Ladung in der Raumladungszone Q_{RLZ} , die Ladung an der Grenzfläche Q_{GF} sowie die Oberflächenladung des Metalls Q_{M} muss die Ladungsneutralität erfüllt sein:

$$Q_{\text{RLZ}} + Q_{\text{GF}} + Q_{\text{M}} = 0. \quad (2.7)$$

Für das Dipolpotential δ ergibt sich folgende Beziehung:

$$\delta = \frac{d_i \cdot Q_{\text{M}}}{\epsilon_i \epsilon_0} \quad (2.8)$$

Aus Abbildung 2.8 geht weiterhin hervor:

$$\delta = \chi(\text{HL}) + \Phi_B - \Phi(\text{M}). \quad (2.9)$$

Unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität (Gleichung 2.7) ergibt sich daraus für die Barrierenhöhe folgender Zusammenhang [20]:

$$\begin{aligned} \Phi_B(n) = & c_2(\Phi(\text{M}) - \chi(\text{HL})) + (1 - c_2)(E_g - \Phi_{\text{CNL}}) \\ & + \left\{ \frac{c_1 c_2^2}{2} - c_2^{3/2} \left[c_1(\Phi(\text{M}) - \chi(\text{HL})) + (1 - c_2) \frac{c_1}{c_2} (E_g - \Phi_{\text{CNL}}) - \frac{c_1}{c_2} \xi + \frac{c_1^2 c_2}{4} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.10)$$

mit Φ_{CNL} als Abstand zwischen Ladungsneutralitätsniveau und Valenzbandmaximum, $q\xi$ dem Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandminimum im Halbleiter (außerhalb der RLZ) sowie den Abkürzungen c_1 und c_2 :

$$c_1 = \frac{2q\epsilon_{\text{HL}}\epsilon_0 N_D d_i^2}{(\epsilon_i \epsilon_0)^2}, \quad c_2 = \frac{\epsilon_i \epsilon_0}{\epsilon_i \epsilon_0 + q d_i N_{\text{GF}}}. \quad (2.11)$$

Hierbei sind N_D die Ladungsträgerkonzentration, ϵ_{HL} die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters und N_{GF} die Grenzflächenzustandsdichte. Üblicherweise wird der Ausdruck in geschweiften Klammern in Gleichung 2.10 vernachlässigt.

c_2 entspricht dem Grenzflächenindex S . Folglich gilt für $N_{\text{GF}} \rightarrow 0$ ($c_2 = 1$) das Schottky-Modell, während für $N_{\text{GF}} \rightarrow \infty$ das Bardeen-Limit erreicht wird ($c_2 = 0$).

2.1.3 Der Stromtransport über die Grenzfläche

Im vorangehenden Abschnitt wurde die Barrierenbildung an Metall/Halbleiter-Grenzflächen beschrieben. Je nach Größe der Barriere für die Majoritätsladungsträger (Elektronen im n-Halbleiter, Löcher im p-Halbleiter) werden ohm'sche und gleichrichtende Metall/Halbleiter-Kontakte unterschieden. Dabei bilden Kontakte mit Anreicherungsrandschichten typischerweise kleine Barrieren für die Majoritätsladungsträger, während Kontakte mit Verarmungsrandschicht größere Barrieren ausbilden.

Für die Ladungsträger gibt es mehrere Mechanismen, nach denen sie die Grenzfläche überwinden können. Die Prozesse laufen parallel ab. Welcher Prozess dominiert hängt jeweils von den Eigenschaften des Halbleiters sowie der Barrierenhöhe ab.

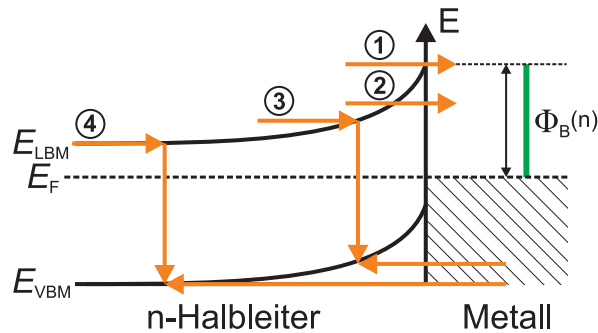


Abbildung 2.9.: Darstellung der vorherrschenden Transportmechanismen an der Grenzfläche am Beispiel eines n-Halbleiter/Metallkontakts.

Abbildung 2.9 zeigt die vier vorherrschenden Transportmechanismen, nach denen ein Elektron aus dem n-Halbleiter in das Metall gelangen kann. Die Mechanismen sind im Einzelnen:

- **1. Thermionische Emission:** Die Beschreibung dieses Mechanismus kann analog zum Elektron im Potentialtopf mit nicht unendlich hohen Wänden erfolgen. So wie das Elektron eine gewisse Wahrscheinlichkeit aufweist, dem Potentialtopf zu entkommen, gibt es für das Elektron an der Grenzfläche eine Wahrscheinlichkeit, die Energie $E \geq \Phi_B + E_F$ aufzuweisen und die Barriere zu überwinden.
Die Barriere für den Elektronentransport vom Metall in den Halbleiter ist konstant, während die Barriere für den Elektronentransport vom Halbleiter in das Metall durch das Anlegen einer Spannung (in Durchlassrichtung) reduziert werden kann. So entsteht die gleichrichtende Charakteristik des Kontakts (vgl. Gleichung 3.23). Der Anteil der thermischen Emission am gesamten Transport ist insbesondere von der Barrierenhöhe abhängig.
- **2. Tunneln:** Dieser Prozess ist dann von Bedeutung, wenn die Barriere sehr schmal ist. Dies ist besonders für hochdotierte Halbleiter der Fall. Oftmals sind kleine Barrierenhöhen zum Erreichen eines ohm'schen Kontakts nicht realisierbar. Durch eine ausreichend hohe Dotierung des Halbleiters kann die Barriere jedoch so schmal werden, dass sie den Stromtransport nur geringfügig einschränkt.
- **3. Rekombination in der Raumladungszone:** Zustände in der Bandlücke wie Verunreinigungen oder Gitterdefekte können als Rekombinationszentren fungieren [21]. Die Rekombinationsrate wird dabei durch die Störstellenkonzentration sowie deren Wirkungsquerschnitt beeinflusst, wobei Störstellen in der Mitte der Bandlücke zu besonders hohen Rekombinationsraten führen. Der Mechanismus der Störstellenrekombination wurde erstmals 1952 von Shockley und Read [22] sowie Hall [23] beschrieben.

- **4. Minoritätsladungsträgerinjektion:** Die Minoritätsladungsträgerinjektion ist insbesondere für den Transport an Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen von Bedeutung und ist substantiell für die Beschreibung der Diodenkennlinie eines p-n-Kontakts. Durch Injektion von Minoritätsladungsträgern auf die jeweils gegenüberliegende Seite der Grenzfläche liegen diese dort in einer höheren Konzentration als im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Hier werden die Ladungsträger durch Rekombination annihiliert, so dass ständig Ladungsträger über die Grenzfläche nachgeführt werden müssen. Dies geschieht durch Diffusion (vgl. Abbildung 2.10).

2.2 Grundlagen der Photovoltaik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Materialien Cu_2S und Cu_2O hinsichtlich ihres Einsatzes in Solarzellen untersucht. Im folgenden Abschnitt soll daher ein grundlegender Überblick über die Funktionsweise von Solarzellen gegeben werden. Die Informationen zu diesem Abschnitt sind der Fachliteratur entnommen [7, 21, 24].

2.2.1 Der p-n-Kontakt

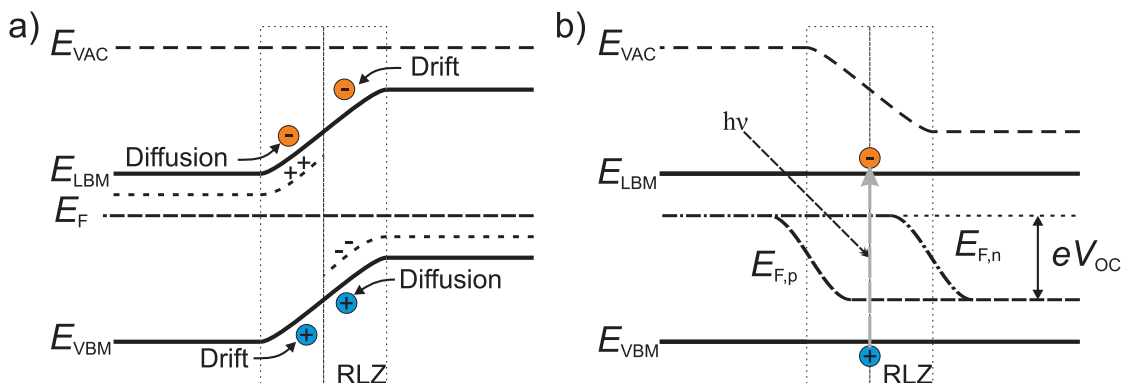


Abbildung 2.10.: Banddiagramm des p-n-Kontakts: a) ohne Beleuchtung. Die Richtung des Drift- und Diffusionsstrom ist mit Pfeilen angedeutet; b) mit Beleuchtung. Die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus bestimmt die maximale offene Klemmspannung (nach [21]).

Eine Solarzelle wandelt Licht, beziehungsweise elektromagnetische Strahlung, in elektrische Energie um. Wesentlicher Bestandteil der Solarzelle ist ein gleichrichtender Kontakt. Den einfachsten Fall stellt hierbei ein p-n-Homokontakt dar. Hierbei kommt das gleiche Material in unterschiedlichen Dotierungen zum Ein-

satz¹. Beim Kontakt der unterschiedlich dotierten Materialien entsteht ein Diffusionsstrom, durch den sich die unterschiedlichen Löcher- beziehungsweise Elektronenkonzentrationen angleichen. Aus dem n-leitenden Material diffundieren Elektronen in das p-leitende Material und umgekehrt. Zurück bleiben die ionisierten Atomrümpfe wodurch ein elektrisches Feld entsteht. Dieses bedingt den sogenannten Driftstrom, der dem Diffusionsstrom entgegengerichtet ist.

Wird die Solarzelle beleuchtet, können, in einem Halbleitermaterial mit geeigneter Bandlücke E_g , durch Absorption von Photonen mit $h\nu \geq E_g$ Elektron-Loch-Paare in der Nähe der Raumladungszone (RLZ) gebildet werden. Durch das dort vorliegende elektrische Feld werden die Elektron-Loch-Paare getrennt, zu den Kontakten transportiert und durch Rekombination abgeführt. Hierdurch fließt ein elektrischer Strom. Durch die Beleuchtung werden im Halbleiter sowohl die Elektronen- als auch die Löcherkonzentration erhöht. Zur Beschreibung dieses thermodynamischen Nichtgleichgewichts werden zwei verschiedene Fermi-niveaus eingeführt: eines für Löcher $E_{F,p}$ und eines für Elektronen $E_{F,n}$. Die Aufspaltung dieser sogenannten Quasi-Fermi-niveaus kann als obere Grenze für die ausgebildete Photospannung angesehen werden [21, 25]:

$$eV_{OC} \leq E_{F,n} - E_{F,p}. \quad (2.12)$$

Abbildung 2.10 zeigt das Banddiagramm eines p-n-Homokontaktes für den beleuchteten und unbeleuchteten Fall.

2.2.2 Die p-i-n-Struktur

Für die Herstellung von p-n-Homokontakten ist es erforderlich, dass sich das verwendete Material sowohl n- als auch p-dotieren lässt. Insbesondere bei intrinsisch dotierten Materialien — wie beispielsweise Cu_2S und Cu_2O — ist die Dotierung durch Selbstkompensation limitiert, so dass mit diesen Materialien keine p-n-Homokontakte herstellbar sind. Eine Alternative diesbezüglich stellen Heterostrukturen dar, bei denen Materialien unterschiedlicher Dotierungen kombiniert werden.

Bei der Verwendung unterschiedlicher Halbleitermaterialien ist die Bandanpassung von großer Bedeutung. Ein Beispiel für die idealisierte Bandanpassung einer Hetero-Devicestruktur ist die sogenannte p-i-n-, beziehungsweise n-i-p-

¹ p-n-Homokontakte können beispielsweise durch Diffusion von Akzeptoren in einen n-Halbleiter, beziehungsweise Diffusion von Donatoren in einen p-Halbleiter sowie gezielte Ionenimplantation von Dotieratomen hergestellt werden. Grundvoraussetzung hierbei ist jedoch eine entsprechende Dotierbarkeit des Materials.

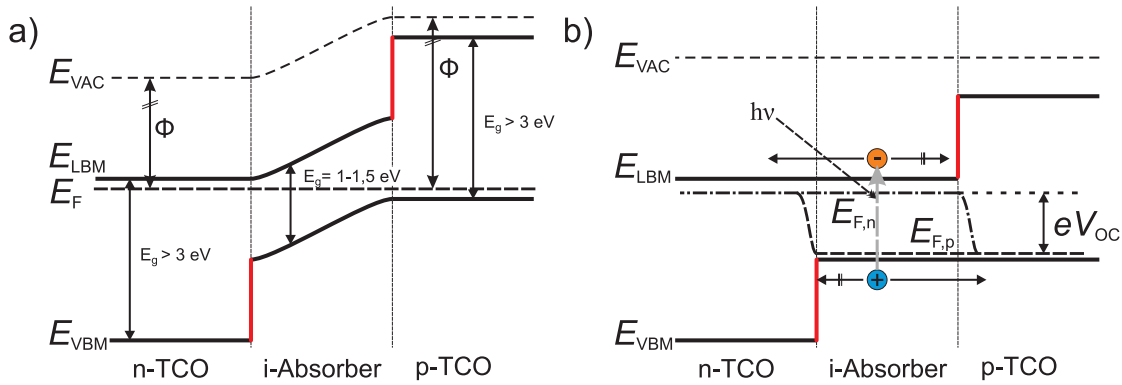


Abbildung 2.11.: Banddiagramm der p-i-n-Struktur: a) ohne Beleuchtung b) mit Beleuchtung; Diskontinuitäten im Valenzband am Frontkontakt sowie im Leitungsband am Rückkontakt bilden Diffusionsbarrieren für Löcher bzw. Elektronen; Die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus limitiert die maximale offene Klemmspannung (nach [25]).

Struktur [21, 25]. Das entsprechende Banddiagramm für den beleuchteten sowie unbeleuchteten Fall ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Absorberschicht benötigt keine Dotierung und befindet sich zwischen zwei Kontaktmaterialien mit großer Bandlücke, wie beispielsweise transparente leitfähige Oxide (engl. transparent conductive oxides, kurz TCO). Diese besitzen eine einerseits hohe n-Dotierung oder andererseits eine hohe p-Dotierung. So entstehen Diffusionsbarrieren für die Löcher am Frontkontakt sowie Elektronen am Rückkontakt. Zusätzlich wird durch die große Bandlücke der Kontaktmaterialien unerwünschte Absorption auf einen möglichst kleinen spektralen Bereich limitiert.

Um eine effiziente Dünnschichtsolarzelle in einer p-i-n-Struktur zu realisieren, sind neben der geeigneten Bandstruktur insbesondere die Eigenschaften des Absorbermaterials von Interesse. Um das gesamte auftreffende Licht zu absorbieren, muss die Schichtdicke d in der Größenordnung der Absorptionslänge des Absorbermaterials liegen ($d \geq 3/\alpha$) [2, 25]. Gleichzeitig muss die Diffusionslänge im Absorbermaterial ausreichend hoch sein, um die Ladungsträger extrahieren zu können. Eine hohe Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung im Absorbermaterial ermöglicht zudem die Ausbildung großer Spannungen (vgl. Abbildung 2.11 b)).

Das in Abbildung 2.11 a) dargestellte Banddiagramm beschreibt einen idealisierten Fall. Bei einem realen Bauteil ist mit Rekombination an den jeweiligen Grenzflächen zu rechnen. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit wird maßgeblich durch die Anzahl der Grenzflächenzustände beeinflusst. Diesbezüglich spielt die Gitterfehlpassung zwischen den verwendeten Materialien eine große Rolle. Zusätzlich können Diskontinuitäten in den jeweiligen Bändern auftreten (vgl.

Abschnitt 2.1), die sowohl den Ladungstransport über die Grenzfläche behindern, als auch die offene Klemmspannung reduzieren können.

2.2.3 Das Sonnenspektrum

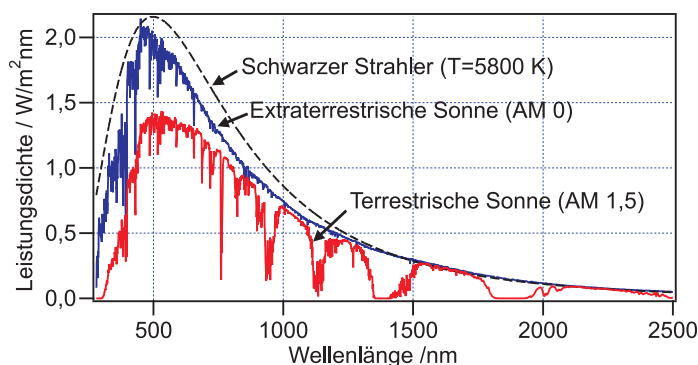


Abbildung 2.12.: Spektrale Leistungsdichte-Verteilung für das AM 0 sowie AM 1,5-Spektrum im Vergleich mit einem schwarzen Strahler bei $T=5800\text{ K}$ (gemäß [26]).

Das Spektrum der Sonne entspricht näherungsweise dem eines schwarzen Strahlers mit der Temperatur $T = 5800\text{ K}$. Durchläuft die Strahlung die Erdatmosphäre werden spektrale Anteile des Lichts absorbiert, wodurch sich das Spektrum verändert. Dabei hängt die Veränderung des Spektrums von der Strecke ab, die das Licht in der Atmosphäre zurücklegt. Diesbezüglich sind verschiedene AM- (engl. Air Mass) Spektren definiert. AM 0 beschreibt das Spektrum im Weltraum, AM 1 das Spektrum bei senkrechtem Auftreffen auf die Erdoberfläche. Das AM 1,5-Spektrum bezieht sich auf einen Einfallswinkel von 37° wodurch die 1,5-fache Wegstrecke — im Vergleich zu AM 1 — in der Atmosphäre durchlaufen wird. Das AM 1,5-Spektrum ist in einer Norm definiert [26] und wird als Referenz für die IU-Kennlinienmessung von Solarzellen verwendet. Die Leistungsdichte dieses Spektrums ist auf 100 mW/cm^2 festgelegt.

Abbildung 2.12 zeigt die spektrale Leistungsdichtenverteilung des AM 0- sowie AM 1,5-Spektrums im Vergleich mit dem Spektrum eines schwarzen Strahlers bei $T = 5800\text{ K}$.

2.2.4 Theoretischer Wirkungsgrad

In einer Solarzelle, die aus einem p-n-Übergang besteht, können nur die Photonen absorbiert werden, deren Energie $h\nu$ größer als die Bandlücke E_g des verwendeten Halbleiters ist. Demnach kann nur ein bestimmter Teil des Sonnenspektrums zum Photostrom beitragen. Ebenso ist die maximale offene Klemm-

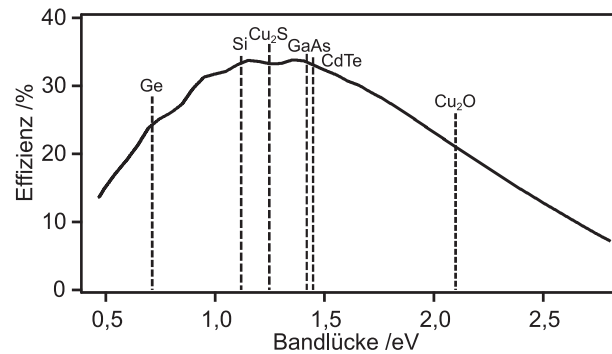


Abbildung 2.13.: Darstellung des theoretischen Wirkungsgrades in Abhängigkeit der Bandlücke bei AM 1,5-Beleuchtung einschließlich der Bandlücken einiger relevanter Materialien (nach [7]).

spannung durch die Bandlücke des Absorbers begrenzt. Gleichung 3.25 beschreibt die Abhängigkeit der Effizienz η von Kurzschlussstromdichte J_{SC} , offener Klemmspannung V_{OC} sowie Füllfaktor FF . Wird davon ausgegangen, dass die offene Klemmspannung wie auch die Kurzschlussstromdichte abhängig von der Bandlücke des verwendeten Materials sind, ergibt sich bereits hieraus eine maximal erreichbare Effizienz der Solarzelle. Shockley und Queisser stellten 1961 ein detaillierteres Modell zur Berechnung des maximalen Wirkungsgrades vor [27]. In diesem werden drei wesentliche Verlustmechanismen berücksichtigt:

- *Spektrale Verluste:* Nur Photonen mit $h\nu > E_g$ können absorbiert werden.
- *Strahlende Rekombination:* Nicht jedes Elektron-Loch-Paar trägt zum Photostrom bei. Diesbezüglich ist die strahlende Rekombination ein relevanter Verlustmechanismus. Hierbei rekombiniert ein Elektron-Loch-Paar unter Erzeugung eines Photons entsprechender Energie.
- *Schwarzkörper-Strahlung des Bauteils:* Jeder Festkörper mit einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes emittiert elektromagnetische Strahlung. Die entsprechende Energie steht nicht für eine Umwandlung in elektrische Energie zur Verfügung.

Ausgehend von einer spektralen Verteilung des Sonnenlichts gemäß dem AM 1,5-Spektrum ergibt sich für eine konventionelle p-n-Struktur ein Shockley-Queisser-Limit von ungefähr 33,7% bei $E_g = 1,34$ eV. Abbildung 2.13 zeigt den Verlauf des Shockley-Queisser-Limits in Abhängigkeit der Bandlücke. Für nähere Informationen zu dieser Thematik sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [7, 27, 28].

2.3 Wachstum dünner Schichten

Grundlegend für die Durchführung dieser Arbeit war die Deposition dünner Schichten im Ultrahochvakuum. Im folgenden Kapitel soll eine Übersicht über die zugrundeliegenden Mechanismen gegeben werden. Zunächst werden die für diese Arbeit relevanten Grundlagen skizziert. Nachfolgend werden die beiden zum Einsatz gebrachten Abscheidemethoden, das thermische Verdampfen und die Magnetron-Kathodenzerstäubung, beschrieben. Für weiterführende Informationen zu Theorie und Methodik der Dünnschichtabscheidung sei an dieser Stelle auf die Referenzen [29–34] verwiesen, die einen umfassenden Überblick über die Thematik bieten.

2.3.1 Grundlagen des Schichtwachstums

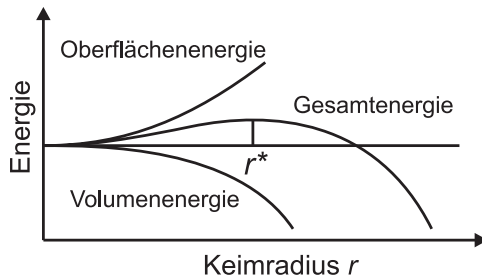


Abbildung 2.14: Energie eines Keims in Abhängigkeit des Keimradius (nach [33]).

Treffen Atome auf eine Festkörperoberfläche werden sie entweder innerhalb kürzester Zeit reflektiert oder sie geben genügend Energie an das Gitter ab, um als Adatome lose gebunden zu werden. Die Adatome können auf der Oberfläche diffundieren, bis sie desorbieren oder entweder als stabiler Keim, beziehungsweise durch Anlagerung an vorhandene Keime, kondensieren [34]. Dabei ist die Beweglichkeit der Adatome auf der Oberfläche durch ihre kinetische Energie, die Temperatur des Substrats sowie die Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht gegeben.

Die freie Enthalpie G eines Keims setzt sich aus einem Oberflächenbeitrag ΔG_{OF} und einem Volumenbeitrag zusammen ΔG_{VOL} :

$$\Delta G_{\text{ges}} = \Delta G_{\text{OF}} + \Delta G_{\text{VOL}} \quad (2.13)$$

Ausgehend von einem kugelförmigen Keim ist dessen Oberflächenenergie gleich der Oberfläche des Keims multipliziert mit dessen Oberflächenspannung pro Fläche γ :

$$\Delta G_{\text{OF}} = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.14)$$

Die Änderung des Volumenterms hingegen hängt von dessen Volumen, dem relativen Volumenbeitrag pro Atom Ω und dem atomaren Beitrag zur Bindungsenergie des Keims $\Delta\mu_r$ ab [35]. Diese nimmt mit der Übersättigung p/p_0 in der Gasphase zu [31]. Somit berechnet sich ΔG_{VOL} zu:

$$\Delta G_{\text{VOL}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\Omega} \cdot \Delta\mu_r = -\frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\Omega} \cdot kT \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.15)$$

Durch das negative Vorzeichen von ΔG_{VOL} wird ersichtlich, dass eine Vergrößerung des Keimvolumens energetisch günstig ist, während eine Vergrößerung der Oberfläche zu einer Erhöhung der Energie führt (vgl. Gleichung 2.13). Die Auftragung der freien Enthalpie des Keims über dessen Radius zeigt ein Maximum beim sogenannten kritischen Keimradius r^* (siehe Abbildung 2.14). Ist dieser kritische Keimradius überschritten, ist der Keim stabil [35].

Beim Wachstum dünner Schichten werden drei verschiedene Modi unterschieden [33]. Eine schematische Darstellung der Wachstumsmodi ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

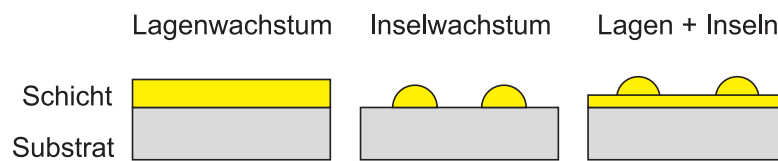


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi bei der Dünnschichtabscheidung.

Abhängig von der Wechselwirkung zwischen Schicht und Substrat können Lagenwachstum, Inselwachstum oder eine Kombination aus Lagen- und Inselwachstum auftreten:

- **Lagenwachstum** (Frank-van der Merwe): Beim Lagenwachstum wächst eine Schicht Monolage für Monolage auf dem Substrat auf. Lagenwachstum findet statt, wenn die Bildung von neuer Grenzfläche energetisch günstiger ist als die Bildung neuer Adsorbatoberfläche, die Wechselwirkung zwischen Atomen der Schicht und des Substrats also höher ist als untereinander.
- **Inselwachstum** (Vollmer-Weber): Beim Inselwachstum ist im Gegensatz zum Lagenwachstum die Wechselwirkung der Atome der Schicht untereinander stärker als mit denen des Substrats. So ist eine Vergrößerung des Keims zu einer sogenannten Insel energetisch günstiger als ein laterales Wachstum der Schicht.

- **Kombiniertes Lagen- und Inselwachstum** (Stranski-Krastanov): Das kombinierte Lagen- und Inselwachstum beschreibt einen Wachstumsmodus, in welchem die Adsorption auf dem Substrat zunächst überwiegt, anschließend aber Inselwachstum stattfindet. Dies kann beispielsweise im Fall einer Gitterfehlanpassung von Substrat und Schicht erfolgen.

Eine Gitterfehlanpassung liegt vor, wenn Schicht und Substrat unterschiedliche Gitterkonstanten aufweisen. Sie berechnet sich aus der prozentualen Abweichung der Gitterkonstanten nach:

$$f = \frac{a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}}. \quad (2.16)$$

Die Kompatibilität der Gitter wird entweder durch Ausbildung von Störstellen — Versetzungen im Gitter — oder Verformung der beteiligten Kristallgitter erreicht. Bis zu einer kritischen Dicke können Schichten Spannungen aufnehmen, bevor es zu einer Ausbildung von Versetzungen kommt (siehe Abbildung 2.16). Bei einer Gitterfehlanpassung von 1 % liegt diese kritische Schichtdicke beispielsweise im Bereich von 10 nm [36, 37].

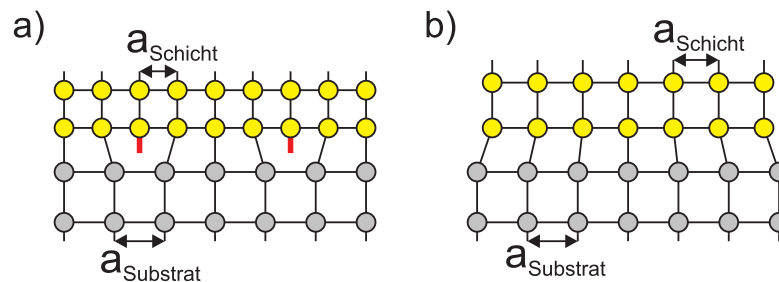


Abbildung 2.16.: Schematische Darstellung einer Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und Schicht. Je nach Ausmaß der Gitterfehlanpassung kommt es zu einer Kompensation durch Bildung von Versetzungen a), oder zu einer Verformung des Kristallgitters b).

2.3.2 Depositionsverfahren

Im Folgenden werden die Funktionsprinzipien der beiden in dieser Arbeit verwendeten Depositionsverfahren beschrieben. Die Cu_2S -Schichten wurden mittels thermischen Verdampfens abgeschieden. Die Deposition von Cu_2O sowie ZnO und CdS erfolgte durch Magnetron-Kathodenzerstäubung. Beide Verfahren gehören zu den Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung (*engl. physical vapor deposition, kurz PVD*) und ermöglichen die Deposition hochreiner, dünner Schichten im Vakuum.

Thermisches Verdampfen

Das thermische Verdampfen ist eine weit verbreitete Methode zur Herstellung dünner Schichten. Hierbei wird das Ausgangsmaterial auf Temperaturen nahe des Siedepunktes erhitzt, wodurch es in die Gasphase übergehen und anschließend auf dem Substrat kondensieren kann. Um eine Kontamination der Schichten zu vermeiden, findet die Abscheidung typischerweise im Hochvakuum statt. Dabei sollte der Arbeitsdruck unter dem Dampfdruck des Ausgangsmaterials liegen. Der Abstand zwischen Quelle und Substrat sollte zusätzlich geringer sein, als die mittlere freie Weglänge der Teilchen. Neben der Deposition einzelner

Tabelle 2.1.: Mögliche Reaktionen beim thermischen Verdampfen von Verbindungen. Erstellt nach [31, 38].

Art der Reaktion	Reaktionsgleichung*	Beispiele
Verdampfung ohne Dissoziation	$\text{MX(s)} \rightarrow \text{MX(g)}$	SiO, B ₂ O ₃ , GeO, SnO, CaF ₂
Verdampfen mit teilweiser Dissoziation	$\text{MX(s)} \rightarrow \text{M(g)} + \frac{1}{2}\text{X}_2\text{(g)}$	SiO ₂ , SnO ₂
Verdampfen mit Übergang in versch. Phasen	$\text{MX(s)} \rightarrow \text{M(l)} + \frac{1}{2}\text{X}_2\text{(g)}$	III-V Halbleiter
Vollständige Dissoziation	$\text{MX(s)} \rightarrow \text{M(g)} + \frac{1}{2}\text{X}_2\text{(g)}$	CdS, CdTe, Cu ₂ S

*M = Metall, X = Nichtmetall

Elemente ist auch die Abscheidung von Verbindungen durch thermisches Verdampfen möglich. Abhängig von den Bindungsenergien und Dampfdrücken der Einzelkomponenten können Verbindungen auf unterschiedliche Weise in die Gasphase übergehen. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die möglichen Reaktionen.

Bei einer vollständigen Dissoziationsreaktion geht die Verbindung vollständig in die Gasphase aus Einzelkomponenten über. Dabei kann eine Einzelkomponente ein Molekül bilden. Durch geeignete Wahl der Depositionsparameter, insbesondere der Substrattemperatur, kann sichergestellt werden, nur die stöchiometrische Verbindung als Kondensat zu erhalten.

Hierbei kann auch die Depositionrate eine Rolle spielen. Diese ist hauptsächlich abhängig von der Temperatur des Ausgangsmaterials sowie dem Haftungskoeffizienten des Materials auf dem Substrat.

Abbildung 2.17 zeigt den schematischen Aufbau einer typischen Verdampferanordnung. Das zu deponierende Material befindet sich in einem Keramiktie-

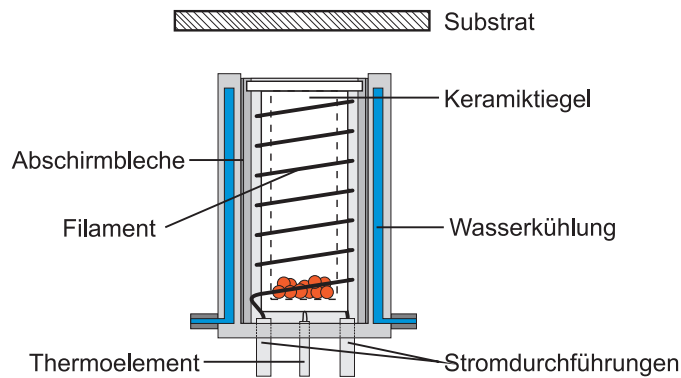


Abbildung 2.17.: Schematischer Aufbau einer Effusionszelle zum thermischen Verdampfen. Der Tiegel wird von einem Filament aufgeheizt. Durch Abschirmbleche sowie ggf. einen Wasserkühlkreislauf wird ein Aufheizen der Depositionskammer verhindert.

gel². Der Tiegel wird von einem Heizdraht (Filament)³ umgeben, die Temperatur des Tiegels kann mit Hilfe eines Thermoelements überprüft werden. Um ein Aufheizen von umliegenden Kammerteilen beziehungsweise anderen Quellen zu verhindern ist es möglich, die Quelle mit Abschirmblechen sowie einer Wasserkühlung zu versehen.

Für weiterführende Informationen zur Dünnschichtabscheidung durch thermisches Verdampfen sei an dieser Stelle auf die Referenzen [29–31] verwiesen.

Magnetron-Kathodenzerstäubung

Die Magnetron-Kathodenzerstäubung⁴ ist eine Methode zur physikalischen Gasphasenabscheidung dünner Schichten. Sie zeichnet sich durch hohe Depositionsraten sowie eine gute Skalierbarkeit aus und bietet damit ideale Voraussetzungen für den industriellen Einsatz.

Die Kathodenzerstäubung bietet eine Reihe weiterer Vorteile. So ist es möglich, Verbindungen aus Materialien mit stark unterschiedlichen Dampfdrücken simultan zu zerstäuben. Darüber hinaus lassen sich auch Materialien mit sehr hohen Sublimations- beziehungsweise Verdampfungstemperaturen zerstäuben.

Bei der Kathodenzerstäubung wird die Oberfläche eines Targets, bestehend aus dem zu deponierenden Material, durch das Auftreffen ionisierter Gas-Atome zerstäubt. Befindet sich ein Substrat in der Nähe, können die zerstäubten Partikel dort kondensieren [31].

² Typischerweise Al₂O₃ oder BN

³ Je nach Temperatur und Anwendung kommen Ta, W oder Mo als Filament zum Einsatz.

⁴ Zerstäubung wird, übersetzt ins Englische, als sputtering bzw. to sputter bezeichnet, woraus sich der eingedeutschte Begriff Sputtern ableitet.

Als Prozessgas kommt typischerweise Argon bei einem Prozessdruck von wenigen Pa zum Einsatz. Durch Anregung des Prozessgases mittels Gleichstrom (DC)- oder Radiofrequenz (RF)- Wechselfeld wird ein Plasma erzeugt. Dabei bildet das Target die Kathode des Aufbaus, während die Abschirmung des Magnetrons als Ringanode fungiert.

Treffen die Argon-Ionen auf die Targetoberfläche werden neben neutralen Partikeln auch ionisierte Partikel sowie Sekundärelektronen aus der Targetoberfläche gelöst. Letztere können weitere Gasatome ionisieren, bis sich eine sogenannte Glimmentladung und ein stationäres Plasma bildet [30].

Die kinetische Energie der zerstäubten Teilchen liegt in einem Bereich von 1 – 100 eV, nimmt aber durch Stoßprozesse bereits vor dem Auftreffen auf dem Substrat deutlich ab [32]. Mit zunehmendem Prozessdruck sowie Abstand zwischen Target und Substrat nimmt die Anzahl dieser Stöße zu, was zu einer weiteren Reduktion der kinetischen Energie der Teilchen und somit einer geringeren Depositionsrates führt.

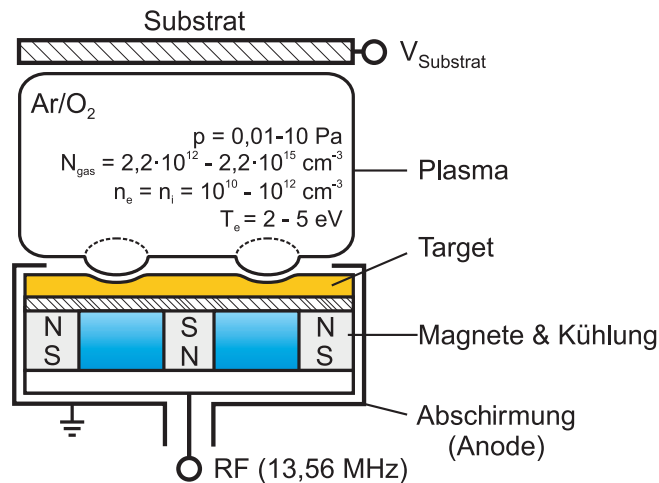


Abbildung 2.18.: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Magnetron-Kathodenzerstäubung einschließlich typischer Prozessparameter wie Prozessdruck p , Gasdichte N_{gas} , Anzahl der Elektronen n_e sowie deren Energie T_e (nach [39]).

Durch den Einsatz von Permanent-Magneten können die Elektronen im Plasma auf Kreisbahnen nahe der Targetoberfläche gelenkt werden. Einerseits werden so weniger Elektronen auf das Substrat beschleunigt, wodurch Sputterschäden und ein Aufheizen des Substrats verringert werden. Andererseits kommt es zu einer Erhöhung des Ionisierungsgrades der Gasatome, wodurch das Arbeiten bei geringeren Prozessdrücken ermöglicht wird [30]. Der geringere Prozessdruck führt wiederum zu einer Steigerung der Depositionsrates.

Abbildung 2.18 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen planaren Magnetron-Kathode. Ein Nachteil dieses Aufbaus besteht im ungleichmäßigen

Abtrag des Targetmaterials, der zu Erosionsgräben auf der Targetoberfläche führt. Zusätzlich ist durch die inhomogene Verteilung des Plasmas ein Mindestabstand zwischen Substrat und Target erforderlich, um eine homogene Schichtabscheidung sicherzustellen.

Wird dem Prozessgas eine reaktive Komponente hinzugemischt, spricht man von reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung. So ermöglicht der Einsatz eines Argon-Sauerstoff-Gemisches als Prozessgas beispielsweise die Abscheidung einer Oxidschicht von einem metallischen Target. Hierbei reagieren die Sputterspezies auf dem Weg zum Substrat mit dem Prozessgas. Die in dieser Arbeit diskutierten Cu_2O -Schichten wurden auf diese Weise hergestellt. Dabei konnte durch Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks in der Depositionskammer die Stöchiometrie der resultierenden Schichten beeinflusst werden. Für weiterführende Informationen zum reaktiven Sputterprozess sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur [40–42] verwiesen.

2.4 Die verwendeten Materialien

Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Materialeigenschaften von Kupfer(I)Sulfid sowie Kupfer(I)Oxid diskutiert. Für eine Übersicht der Materialeigenschaften der verwendeten Frontkontaktmaterialien Zinkoxid und Cadmiumsulfid sei an dieser Stelle auf die Referenzen [43–45] beziehungsweise [43, 46, 47] verwiesen.

2.4.1 Kupfer(I)Sulfid

Kupfersulfid, ist ein natürlich vorkommendes Mineral. In der Natur liegt Kupfersulfid in unterschiedlichen Stöchiometrien vor. Neben Cu_2S , auch Chalkosin genannt, existieren eine Reihe weiterer stabiler Cu_xS -Verbindungen mit Stöchiometrien von $1 \leq x \leq 2$, wobei für die photovoltaische Anwendung insbesondere das Kupfer(I)Sulfid (Cu_2S) von Interesse ist [48]. Einige ausgewählte, stabile Cu-S Verbindungen sind: Cu_2S (Chalkosin), $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ (Djurleit), $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (Digenit), $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ (Anilith), $\text{Cu}_{1,6}\text{S}$ (Geerit) sowie CuS (Covellit) [49, 50]. Kupfer(I)Sulfid existiert in zwei Modifikationen. Bis zu einer Temperatur von $103,5^\circ\text{C}$ liegt Kupfer(I)Sulfid als sogenanntes α -Chalkosin (bzw. Tief-Chalkosin) vor und kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Über $103,5^\circ\text{C}$ weist es eine hexagonale Struktur auf und wird als β -Chalkosin (bzw. Hoch-Chalkosin) bezeichnet [50]. Die Kristallstruktur von Tief-Chalkosin ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Ausgewählte Materialeigenschaften sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

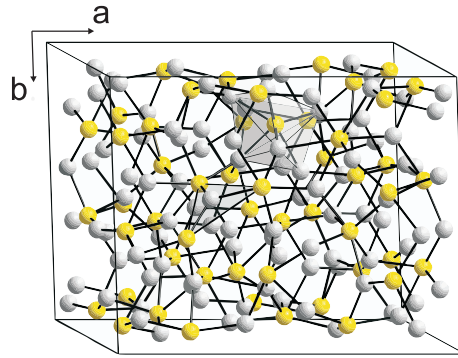


Abbildung 2.19.: Darstellung der Kristallstruktur von Tief-Chalkosin.
 $a = 15,25 \text{ \AA}$; $b = 11,88 \text{ \AA}$; $c = 13,49 \text{ \AA}$ $\beta = 116,3^\circ$ und $Z = 48$

Tabelle 2.2.: Ausgewählte Materialeigenschaften von Cu_2S .

Eigenschaft	Literaturwert	Referenz
Kristallstruktur	monoklin ($\alpha - \text{Cu}_2\text{S}$) $T < 103^\circ\text{C}$ hexagonal ($\beta - \text{Cu}_2\text{S}$) $T > 103^\circ\text{C}$	[49]
Gitterparameter ($\alpha - \text{Cu}_2\text{S}$)	$a = 15,25 \text{ \AA}$; $b = 11,88 \text{ \AA}$; $c = 13,49 \text{ \AA}$ und $\beta = 116,3^\circ$	[49]
Molare Masse	$159,16 \text{ g/mol}$	[51]
Dichte	$5,6 - 5,8 \text{ g/cm}^3$	[43]
Schmelzpunkt	1100°C	[43]
Bandlücke (bei 300 K)	$1,21 \text{ eV}$	[43]
Wärmeausdehnung	$\alpha = 208 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\alpha - \text{Cu}_2\text{S}$) $\alpha \approx 80 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\beta - \text{Cu}_2\text{S}$)	[43]

Cu_2S ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g \approx 1,2 \text{ eV}$ und besitzt p-leitende Eigenschaften, die auf Kupferleerstellen zurückzuführen sind. Dabei werden die fehlenden Cu^+ -Ionen in unterstöchiometrischen Cu_{2-x}S -Verbindungen durch einen Anstieg der Konzentration freier Löcher im Valenzband kompensiert [52, 53]. Die Kupfer-Leerstellen fungieren demnach als Akzeptoren, was eine starke Korrelation der elektrischen Eigenschaften mit der Stöchiometrie des Materials impliziert [48, 54].

Die unterstöchiometrische Verbindung Djurleit ($\text{Cu}_{1,95}\text{S}$) ist nur schwer von Chalkosin zu unterscheiden. Sie weist ebenfalls eine monokline Kristallstruktur und eine Bandlücke von $E_g \approx 1,3 \text{ eV}$ [43] auf. Die Umwandlung von Cu_2S zu $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ unter Freisetzung elementaren Kupfers ist energetisch günstig — auch für kupferreiche Cu_2S -Verbindungen —, was zu einer spontanen Ausbildung von Kupferleerstellen führen kann [52]. So ist davon auszugehen, dass selbst in stö-

chiometrischen Cu_2S -Verbindungen immer eine geringe Menge $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ enthalten ist [55].

Abbildung 2.20 zeigt einen Auszug des Cu-S-Phasendiagramms im technisch relevanten Temperaturbereich. Auffällig ist der sehr schmale Arbeitsbereich für die Herstellung phasenreinen Chalkosins. Bereits für geringste Abweichungen des Schwefelanteils kommt es zur Bildung der unterstöchiometrischen Verbindungen Djurleit sowie Anilith auf der kupferarmen, beziehungsweise elementaren Kupfers auf der kupferreichen Seite. Dies macht die Herstellung und insbesondere die Stabilisierung phasenreinen Chalkosins zu einer besonderen Herausforderung.

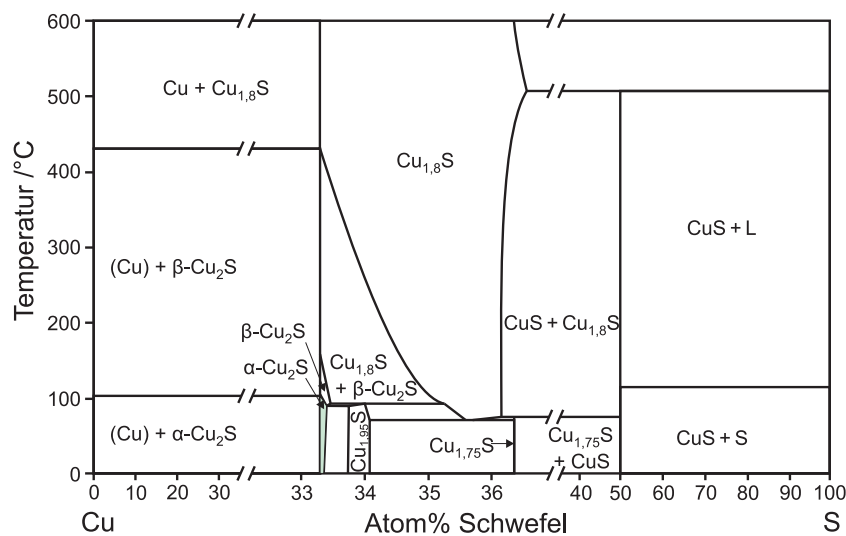


Abbildung 2.20.: Auszug aus dem Cu-S Phasendiagramm. Die dargestellten Phasen sind Hoch- bzw. Tiefchalkosin ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ & $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$), Djurleit ($\text{Cu}_{1,95}\text{S}$), Digenit ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) sowie Anilit ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$) (nach [50, 56]).

Kupfer(I)Sulfid in der Photovoltaik

Solarzellen auf Basis eines $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Heterokontakts gehörten lange Zeit zu den vielversprechendsten Systemen in der Dünnschicht-Photovoltaik. Die Eignung von Kupfer(I)Sulfid als Absorbermaterial wurde bereits in den späten 50er Jahren erkannt. 1956 entwickelte Carlson auf Basis eines $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Kontaktes die erste Dünnschichtsolarzelle [48]. Durch intensive Forschung gelang es im Laufe der 60er Jahre großflächige Cu_2S -Solarzellen mit bis zu 6% Wirkungsgrad herzustellen [58]. In den 70er Jahren wurde die Entwicklung von Cu_2S -Solarzellen am Institute of Energy Conversion, Delaware USA maßgeblich vorangetrieben [59]. So konnten bald Wirkungsgrade von über 9% erreicht werden. Abbildung 2.21 zeigt den typischen Aufbau einer $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Solarzelle [57]. Gut sichtbar ist

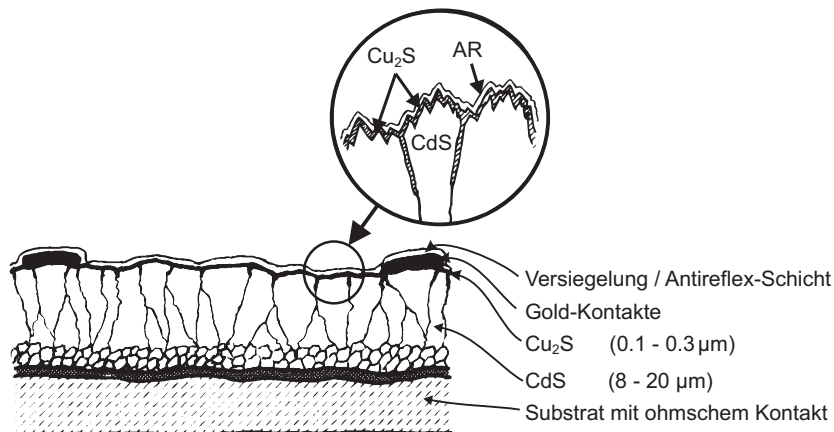


Abbildung 2.21.: Schematische Darstellung des Aufbaus einer früheren CdS/Cu₂S-Solarzelle (nach [57])

die prozessbedingt dicke CdS-Schicht. 1981 stellten Hall et al. die bis dato beste Cu₂S-Solarzelle vor. Die Zelle basierte auf einer Cu₂S/Cd_{1-x}Zn_xS-Heterostruktur und erreichte eine Effizienz von $\eta > 10\%$ sowie eine offene Klemmspannung von $V_{oc} = 0.6\text{ V}$ [5].

Es zeichnete sich ab, dass sowohl die optoelektronischen Eigenschaften als auch die Stabilität der Solarzellen maßgeblich von der Depositionsmethode und der Art der Prozessierung abhängen. Die erfolgreichste Methode zur Herstellung von CdS/Cu₂S-Solarzellen war der von der Clevite Corporation entwickelte *Chemiplating*-Prozess[48]. Hierbei handelt es sich um einen nasschemischen Prozess, bei dem die oberen Schichten einer thermisch verdampften CdS-Schicht mit Hilfe einer CuCl-Lösung zu Cu₂S umgesetzt werden. Die Reaktionsgleichung der Austauschreaktion lässt sich wie folgt schreiben:



Weiterhin gab es eine Vielzahl von alternativen Ansätzen zur Herstellung von Cu₂S für Solarzellen. Die populärsten dabei waren die sogenannte *Dry-method*, als Alternative zum Chemiplating-Prozess [60, 61], reaktive Magnetron-Kathodenzerstäubung [62], thermisches Verdampfen [63], Atomlagenabscheidung [64, 65] sowie Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) mit Cu₂S-Nanokristallen [66].

Mit zunehmender Effizienz der Zellen traten jedoch immer häufiger Degradationsprobleme in den Vordergrund. Bereits seinerzeit wurden umfangreiche Untersuchungen zu dieser Problematik durchgeführt [67, 68]. Eine Übersicht über die

vorherrschenden Degradationsmechanismen damaliger Devicestrukturen wird im nachfolgenden Abschnitt gegeben. Da es auch nach intensiven Bemühungen nicht gelang, eine ausreichende Langzeitstabilität der Zellen zu erreichen, verlagerten sich die Forschungsschwerpunkte Anfang der 1980er Jahre schließlich zu anderen Solarzellentechnologien wie CuInSe₂ (CIS) oder CdTe [6]. Erst in jüngster Vergangenheit ist im Zuge der Suche nach ökologisch unbedenklichen und günstigen Absorbermaterialien ein erneutes Interesse an Cu₂S zu verzeichnen [2]. So wurde 2008 erstmalig von langzeitstabilen CdS/Cu₂S-Solarzellen berichtet [66].

Degradationsmechanismen in Cu₂S-Solarzellen

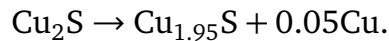
Im Folgenden soll ein Überblick über die vorherrschenden Degradationsmechanismen in Cu₂S-Solarzellen gegeben werden [61]. Dabei wird zwischen Problemen unterschieden, die bauartbedingt hauptsächlich bei bestimmten Zellstrukturen bzw. Herstellungsprozessen relevant sind und solchen, die grundlegende Probleme für die Stabilität von Cu₂S-Solarzellen darstellen.

- Degradation durch eindringende Feuchtigkeit in das Device:
Hierbei führt das Eindringen von Feuchtigkeit in das Device zu Oxidationsprozessen an der Absorberschicht und zu einer Umwandlung von Chalkosin in Djurleit [69]. Dieser Prozess ist hauptsächlich relevant für nasschemisch hergestellte, nicht verkapselte Solarzellen [61].
- Ausbildung von Rekombinationspfaden:
Während des Chemiplating-Prozesses diffundieren Cu⁺-Ionen entlang der Korngrenzen der CdS-Schicht und bilden dort Cu₂S. Diese Cu₂S-Lagen fungieren als Kurzschlüsse und reduzieren den Parallelwiderstand der Solarzelle.
- Änderung der Stöchiometrie durch Oxidationsprozesse:
Elementares Kupfer diffundiert zur Oberfläche der Absorberschicht. Dort wird es oxidiert und in Form von CuO gebunden. Auf diese Weise entsteht im Absorber ein Cu-Defizit, das die Ausbildung unterstöchiometrischer Phasen begünstigt, die die optoelektronischen Eigenschaften der Zelle nachteilig beeinflussen.

Die oben genannten Degradationsmechanismen sind größtenteils bauart- bzw. prozessbedingt und können durch überarbeitete Devicestrukturen oder alternative Herstellungsverfahren der einzelnen Schichten wirksam unterbunden werden. So verhindert eine Verkapselung der Solarzelle das Eindringen von Feuchtigkeit, während ein alternativer Herstellungsprozess für die Cu₂S-Schicht die

Ausbildung von Cu_2S entlang der Korngrenzen der CdS -Schicht reduziert. Die nachfolgend genannten Mechanismen hingegen sind schwerer zu unterdrücken und bis heute nicht ausreichend kontrollierbar:

- Änderung der Stöchiometrie durch elektrochemische Prozesse:
Wird eine Cu_2S -Schicht einem elektrischen Feld E ausgesetzt, so kommt es ab einer Feldstärke E_D zu einer Disproportionierung, bei der sich stöchiometrisches Chalkosin in elementares Kupfer und Djurleit zersetzt:



Dieser Effekt spielt besonders unter offenen Klemmbedingungen eine große Rolle [67]. Der theoretische Schwellenwert für die Dekomposition liegt nach Mathieu et al. bei 0.269 V bei 60 °C [70]. In der Praxis sind je nach Komposition der Schicht jedoch auch höhere Spannungen möglich [71].

- Diffusion von Cu^+ -Ionen in die Fensterschicht:
Diffundieren Cu^+ -Ionen in die Fensterschicht kommt es neben einem Cu-Defizit im Absorber auch zu Reaktionen an der Grenzfläche. Im Fall von CdS bilden sich unterstöchiometrische Fremdphasen, die zu Rekombinationszentren an der Grenzfläche führen. Im Falle alternativer Fensterschichten sind andere Reaktionen denkbar.

Während die Cu^+ -Ionen Diffusion durch Pufferschichten sowie die Wahl einer geeigneten Fensterschicht vermindert werden kann, stellt die Degradation des Absorbermaterials selbst eine besonders große Herausforderung dar.

Trotz intensiver Forschungsbemühungen sind die Degradationsprozesse in Cu_2S -Solarzellen bis heute nicht umfassend verstanden und kontrollierbar. Dennoch wurden in den letzten Jahren vielversprechende Fortschritte verzeichnet. So wurde 2008 erstmals von einem langzeitstabilen Device auf Basis eines $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Heterokontakts berichtet [66]. Im vorliegenden Fall wurde der Kontakt durch Spin-Coating von Nanokristallen präpariert. Hierbei bleibt jedoch fraglich, ob die beobachtete Stabilität der Zellen auf andere Herstellungsprozesse sowie größere Zellflächen übertragbar ist.

2.4.2 Kupfer(I)Oxid

Kupferoxid existiert in zwei stabilen Zusammensetzungen, Kupfer(I)Oxid (Cu_2O , Cuprit) und Kupfer(II)Oxid (CuO , Tenorit) sowie einer weiteren metastabilen Form, dem sogenannten Paramelaconit (Cu_4O_3). Cu_2O kristallisiert im kubischen Kristallsystem mit einer Gitterkonstanten von $a = 4,27 \text{ \AA}$ [43]. Dabei sitzt jedes

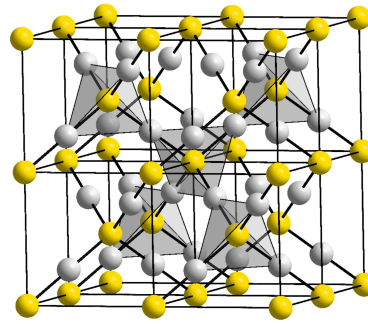


Abbildung 2.22.: Darstellung der Kristallstruktur von Kupfer(I)Oxid

Sauerstoffatom im Zentrum eines mit Kupferatomen besetzten Tetraeders. Eine schematische Darstellung der Kristallstruktur von Cu_2O ist in Abbildung 2.22 dargestellt. Weitere ausgewählte Materialeigenschaften von Cu_2O sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.

Abbildung 2.23 zeigt Auszüge aus dem Phasendiagramm des Cu-O-Systems. Daraus wird ersichtlich, dass Cu_2O bei Raumtemperatur an Luft ($p_{\text{O}_2} \approx 200 \text{ mbar}$) nicht stabil ist. Durch Oxidation der Kupferatome in Cu_2O ist das Vorliegen von $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Mischphasen möglich. Diese natürliche Verarmung an Kationen findet in der Nomenklatur Cu_{2-y}O Ausdruck [72]. Die Oxidation von Kupfer(I)Oxid bei Raumtemperatur verläuft jedoch so langsam, dass Cu_2O als stabil für nahezu alle Anwendungen angesehen werden kann [73].

Tabelle 2.3.: Ausgewählte Materialeigenschaften von Cu_2O .

Eigenschaft	Literaturwert	Referenz
Kristallstruktur	kubisch	[3]
Gitterparameter	$4,2696 \pm 0,0010 \text{ \AA}$	[3]
Molare Masse	$143,14 \text{ g/mol}$	[51]
Dichte	$5,75\text{-}6,14 \text{ g/cm}^3$	[3]
Schmelzpunkt	$1235 \text{ }^\circ\text{C}$	[3]
Bandlücke (bei 300 K)	$2,1 \text{ eV}$	[3, 74]
Wärmeausdehnung (bei 283 K)	$\alpha = 23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[43]

Cu_2O ist eines der ältesten bekannten Halbleitermaterialien [76]. Die gleichrichtende Eigenschaft eines Cu/ Cu_2O -Kontakts wurde bereits 1926 beobachtet [77, 78]. In den nachfolgenden Jahren wurden die elektronischen Eigenschaften von Cu_2O umfassend untersucht. Cu_2O ist ein direkter Halbleiter mit einer

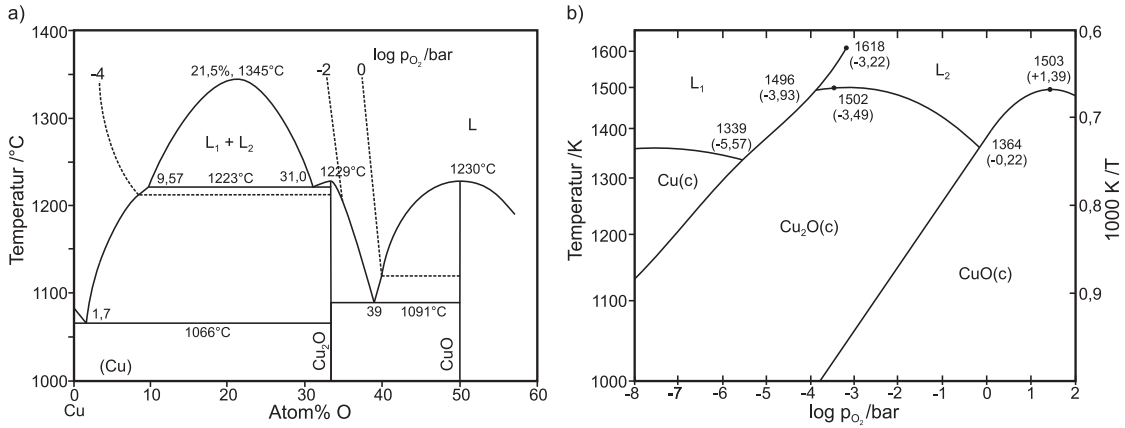


Abbildung 2.23.: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Cu-O-Systems in Abhängigkeit von a) Temperatur und atomarem Sauerstoffanteil; b) Temperatur und Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} (nach [75]).

Bandlücke von $E_g = 2,1 \text{ eV}$ [3]. Dabei bezieht sich die Bandlücke auf einen direkten Übergang im Zentrum der Brillouin-Zone. Abbildung 2.24 zeigt eine schematische Darstellung der Bandstruktur in diesem Bereich.

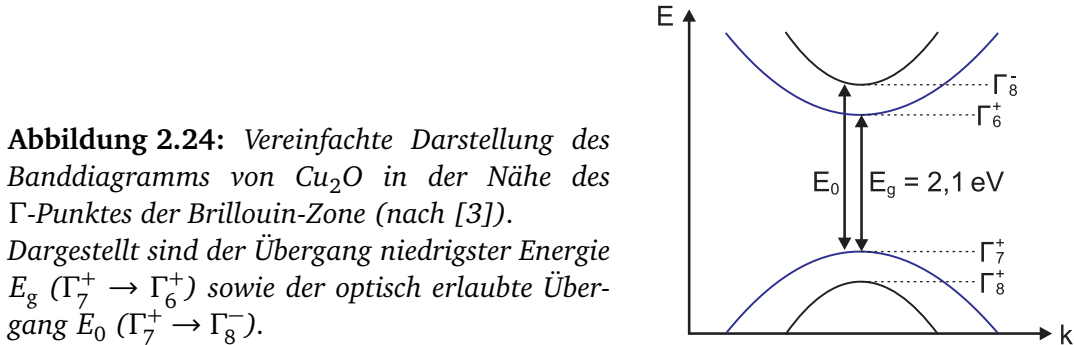
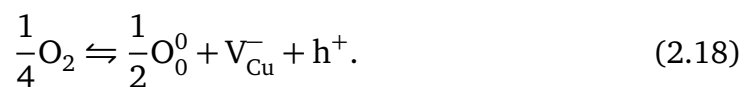


Abbildung 2.24: Vereinfachte Darstellung des Banddiagramms von Cu_2O in der Nähe des Γ -Punktes der Brillouin-Zone (nach [3]). Dargestellt sind der Übergang niedrigster Energie E_g ($\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_6^-$) sowie der optisch erlaubte Übergang E_0 ($\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-$).

Die in der Literatur beschriebene Bandlücke, der Bandübergang niedrigster Energie ($\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_6^-$), stellt einen optisch verbotenen Übergang nach den Auswahlregeln für das Übergangsdipolmoment dar [3]. Optisch erlaubte Übergänge existieren ab einer Energie von $\Delta E \approx 2,5 \text{ eV}$ (siehe Abbildung 2.24: E_0 , $\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-$) was durch Absorptionsmessungen bestätigt werden konnte [3, 79–81].

Bei einer nicht-stöchiometrischen Verbindung wird Ladungsneutralität über die Bildung von Defekten gewährleistet. Im Fall von Cu_2O sind diese verantwortlich für seine p-leitenden Eigenschaften. Rechnungen von Raebiger et al. zeigten, dass dabei vor allem Kupferleerstellen von Bedeutung sind [72]. Die Gleichgewichtsreaktion für eine negativ geladene Kupferleerstelle schreibt sich wie folgt:



Dabei sind die Defekte gemäß der Kröger-Vink-Notation⁵ bezeichnet, h^+ steht für ein positiv geladenes Loch. Die durch die Kupfer-Leerstellen gebildeten flachen Akzeptorzustände sind delokalisiert und besitzen eine Energie von ca. 0,28 eV über dem Valenzbandmaximum. Die Bildungsenergie interstitiellen Sauerstoffs liegt über diesem Wert und wurde daher für die p-Leitung nicht berücksichtigt [72].

Für eine detailliertere Beschreibung der Defektbildung in Cu_2O sei an dieser Stelle auf die Referenzen [72] und [3] verwiesen, die einen guten Überblick über diese Thematik bieten.

Kupfer(I)Oxid in der Photovoltaik

Bereits Mitte der 1970er Jahre wurde Cu_2O als vielversprechendes alternatives Absorbermaterial gehandelt. Neben Metall/ Cu_2O -Schottky-Solarzellen wurden auch verschiedene Heterostrukturen untersucht. Aufgrund der überwiegend schlechten Effizienzen verschob sich das Interesse Mitte der 1980er Jahre, wie auch bei Cu_2S (vgl. Abschnitt 6.3), zu anderen Materialien. Eine Übersicht über die Entwicklungen in dieser Zeit ist in einer Veröffentlichung von Rai [76] gegeben. In seiner Untersuchung formulierte Rai vier wesentliche Herausforderungen bei der Herstellung von Cu_2O -Solarzellen:

- Der hohe Schichtwiderstand von Cu_2O (hier stellt die Dotierung mit Stickstoff einen Lösungsansatz dar [83, 84]).
- Sauerstoffreiche bzw. sauerstoffarme Oberflächen sorgen dafür, dass bei der Herstellung von Schottky-Solarzellen, unabhängig von der Wahl des Kontaktmaterials, ein $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Kontakt vorliegt, wodurch die offene Klemmspannung limitiert ist.
- Fehlende Möglichkeiten zur Präparation dünner Cu_2O -Schichten (Die Herstellung dünner Cu_2O -Schichten ist heute mit einer Vielzahl von Methoden möglich, z.B. Elektrodeposition [80], reaktives Magnetronsputtern [85] oder gepulste Laserdeposition (PLD) [86]).
- Cu_2O lässt sich nicht n-dotieren. Aus diesem Grund ist die Untersuchung geeigneter Heterostrukturen von besonderem Interesse (Insbesondere dieser Aspekt ist Gegenstand aktueller Forschung an Cu_2O -Solarzellen [87–89]).

⁵ Nach der Notation von Kröger-Vink werden Defekte im Festkörper folgendermaßen beschrieben: M_S^C . Dabei steht M für das jeweilige Element bzw. V für eine Leerstelle. C bezeichnet die Ladung des Defekts und S gibt die Gitterposition an, auf der sich der Defekt befindet [82].

Obwohl sich die Forschungsinteressen zu anderen Materialsystemen verlagerten, konnte, im Rahmen der Suche nach kostengünstigen und ökologisch unbedenklichen Absorbermaterialien in den letzten Jahren, ein erneutes Interesse an Cu_2O -Solarzellen verzeichnet werden [3, 80, 87, 90]. Dabei beschränkten sich die Forschungsaktivitäten fast ausschließlich auf $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Heterostrukturen. Minami et al. konnten durch die Optimierung der Bandanpassung am Frontkontakt — zunächst durch Pufferschichten aus undotiertem ZnO [87], später durch Einsatz alternativer Frontkontakte [88, 89] — große Fortschritte in der Herstellung effizienter Cu_2O -Solarzellen erzielen. Die zu diesem Zeitpunkt höchste, berichtete Effizienz beträgt ca. $\eta \approx 5,5\%$ und wurde durch Einsatz einer $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ -Struktur erzielt [89].

Eine Übersicht über verschiedene Cu_2O -Solarzellen, einschließlich der verwendeten Materialien und Depositionsmethoden, ist in Tabelle 2.4 dargestellt.

Tabelle 2.4.: Solarzellenparameter verschiedener Cu_2O -Solarzellen. Angegeben sind die Abscheidemethode sowie die verwendete Devicestruktur. Die Abkürzungen stehen für: TO: Thermische Oxidation, PLD: gepulste Laserdeposition, MS: reaktives Magnetronspütern, ED: Elektrodeposition.

Methode (Cu_2O)	Struktur	V_{OC} /V	J_{SC} /mA/cm ²	FF /%	η /%	Ref.
PLD	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Al}$	0,4*	7,1*	44*	1,2*	[91]
TO	$\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$	0,59	6,78	50	2,01	[92]
MS	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{i-ZnO}/\text{ZnO}$	0,26	2,8	55	0,4	[93]
ED	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{i-ZnO}$	0,59	3,8	58	1,28	[94]
ED	$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}$	0,58	3,3	42	0,71	[95]
TO	$\text{AZO}/\text{i-ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	0,72	9,69	60	4,12	[96]
TO	$\text{AZO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$	0,8	9,99	67	5,38	[88]

*Messung unter AM 2,0-Beleuchtung.

3 Charakterisierungsmethoden

Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die grundlegenden Funktionsweisen der in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden liefern. Dabei wird hauptsächlich auf diejenigen Methoden eingegangen, die für diese Arbeit von größerer Relevanz sind. Weiterführende Informationen sind der entsprechenden Fachliteratur zu entnehmen, auf die im jeweiligen Abschnitt hingewiesen wird.

3.1 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, der Bindungsverhältnisse sowie der elektronischen Struktur an Grenz- und Oberflächen. Je nach Anregungsenergie der Strahlungsquelle wird zwischen der Röntgen- (X-Ray) Photoelektronenspektroskopie (XPS) und der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) unterschieden. Dabei liegt die Anregungsenergie für UPS bei $h\nu < 41$ eV sowie $h\nu > 100$ eV für XPS. Die Funktionsweise und die Anwendungsmöglichkeiten der PES sind umfangreich in der Literatur beschrieben [97–100]. Aus diesem Grund soll im Folgenden hauptsächlich auf die für diese Arbeit relevanten Grundlagen eingegangen werden.

Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Die Funktionsweise der Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt [101]. Trifft elektromagnetische Strahlung ausreichender Energie $h\nu$ auf einen Festkörper, so können Elektronen aus Rumpfniveaus sowie Valenzzuständen in das Vakuumniveau angehoben werden und die Oberfläche verlassen (Abbildung 3.1). Aufgrund der Energieerhaltung wird die gesamte Energie des absorbierten Photons auf das Elektron übertragen. Beim Austreten aus der Probe muss das Elektron zunächst die Bindungsenergie E_B aufbringen, um zum Fermi-niveau zu gelangen. Zusätzlich muss die Austrittsarbeit der Probe Φ_P überwun-

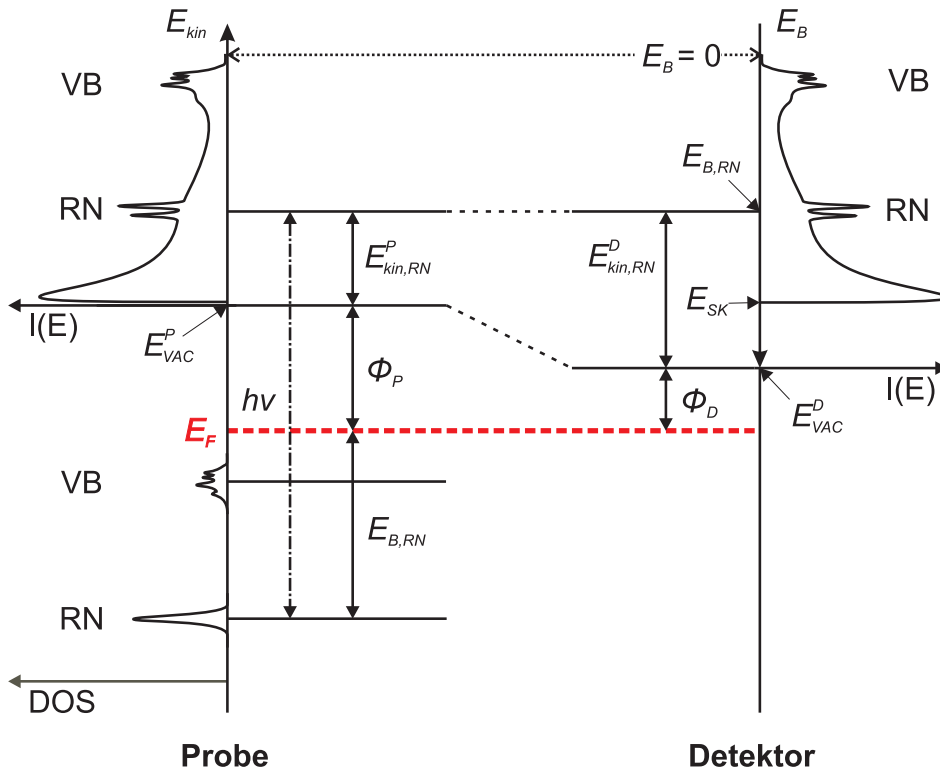


Abbildung 3.1.: Darstellung der energetischen Zusammenhänge zwischen Photoelektronenemission und Detektion. Detektor sowie Probe stehen in elektrischem Kontakt, so dass sich die Fermi-niveaus beider Systeme angleichen. Bedeutung der Abkürzungen: VB = Valenzband-Zustände, RN = Rumpfniveau-Zustände, DOS = Zustandsdichte, I = Intensität, E_{kin} = kinetische Energie, E_B = Bindungsenergie, E_F = Fermi-niveau, E_{vac} = Vakuum-Niveau, E_{SK} = Bindungsenergie der Sekundärelektronen-kante, Φ = Austrittsarbeit, $h\nu$ = Anregungsenergie

den werden, um das Vakuumniveau E_{vac} zu erreichen. Die verbleibende Energie steht als kinetische Energie zur Verfügung und berechnet sich demnach wie folgt:

$$E_{\text{kin}}^{\text{P}} = h\nu - E_B - \Phi_{\text{P}}. \quad (3.1)$$

Da die kinetische Energie des Photoelektrons von der Anregungsenergie abhängt, wird bei der PES die Bindungsenergie gemessen. Die Bindungsenergie ergibt sich durch Umstellen von Gleichung 3.1 zu:

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}}^{\text{P}} - \Phi_{\text{P}}. \quad (3.2)$$

Da sich Detektor und Probe in elektrischem Kontakt befinden, sind die Fermi-niveaus beider Systeme angeglichen. Demgemäß muss das Photoelektron auf dem Weg zum Detektor eine Potentialdifferenz überwinden, die der Differenz der Austrittsarbeiten von Detektor und Probe entspricht. Daraus folgt für die kinetische Energie des Photoelektrons am Detektor:

$$E_{\text{kin}}^{\text{D}} = E_{\text{kin}}^{\text{P}} + (\Phi_{\text{P}} - \Phi_{\text{D}}). \quad (3.3)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.3 in Gleichung 3.2 folgt schließlich für die Bindungsenergie:

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}}^{\text{D}} - \Phi_{\text{D}}. \quad (3.4)$$

Es ist ersichtlich, dass die Bindungsenergie E_{B} unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ist. Aus diesem Grund wird anstelle des Vakuumniveaus E_{Vac} das Fermi-niveau E_{F} als Bezugspunkt für die Bindungsenergie verwendet. Die exakte Lage des Fermi-niveaus kann durch das Messen der Fermi-Kante eines Metallstandards bestimmt werden.

Am Detektor wird nun für alle kinetischen Energien die jeweilige Intensität der Photoelektronen bestimmt. Das daraus resultierende Spektrum ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Inelastisch gestreute Photoelektronen erzeugen Sekundär-Elektronen, die den Untergrund des Spektrums bilden. Dieser steigt im Wesentlichen mit abnehmender kinetischer Energie an und bricht schließlich bei einer Energie von $E_{\text{kin}}^{\text{P}} = 0 \text{ eV}$ abrupt ab. Aus der Bindungsenergie dieser sogenannten Sekundär-Elektronen-Kante E_{SK} lässt sich die Austrittsarbeit der Probe bestimmen:

$$\Phi_{\text{P}} = h\nu - E_{\text{SK}}. \quad (3.5)$$

Die Photoelektronenspektroskopie zeichnet sich durch eine ausgeprägte Oberflächenempfindlichkeit aus. Die Informationstiefe entspricht dabei der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen λ_{e} . Da nur die Photoelektronen zu charakteristischen Emissionen beitragen, die nicht an Streuprozessen im Festkörper beteiligt waren, wird λ_{e} auch als die Austrittstiefe der Photoelektronen bezeichnet. Die Abhängigkeit dieser mittleren freien Weglänge von der verwendeten Anregungsenergie $h\nu$ ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Für die bei der PES gebräuchlichen Anregungsenergien liegt die Informationstiefe somit bei 0,5-3 nm.

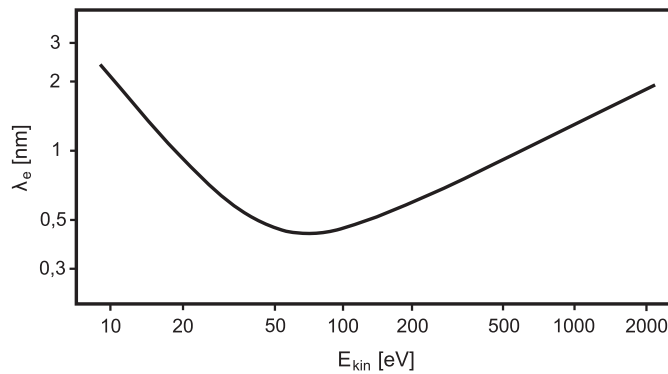


Abbildung 3.2.: Mittlere freie Weglänge λ_e in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen nach [102]. Die freie Weglänge entspricht der Informationstiefe.

Qualitative Analyse

Mit Hilfe der PES ist es möglich, die chemischen sowie elektronischen Eigenschaften von Grenz- und Oberflächen zu untersuchen. Jedes Element besitzt charakteristische Photoemissionslinien bei bestimmten Bindungsenergien. Die energetische Lage dieser Bindungsenergien reagiert sensibel auf chemische sowie elektronische Änderungen in der Probe. Zusätzlich besitzen Photoemissionslinien auch charakteristische Merkmale, die Aussagen über die chemischen Verbindungen der Elemente zulassen.

Bei Verschiebungen aufgrund chemischer Veränderungen wird von chemischen Verschiebungen (engl. *chemical shifts*) gesprochen. Die Bindungsenergie eines Elektrons ist abhängig von der Verteilung der Valenzelektronen des jeweiligen Atoms. Wird die Umgebung eines Atoms verändert, beispielsweise durch Einbringen eines Nachbaratoms anderer Elektronegativität in die unmittelbare Umgebung, ändert sich die Bindungsenergie der Rumpfniveau-Elektronen. Dies führt zu einer Verschiebung der Photoemissionslinie im Spektrum. Ausschlaggebend für Richtung und Größe dieser Verschiebung ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den jeweiligen Bindungspartnern. Allgemein steigt die Bindungsenergie des Rumpfniveau-Elektrons mit abnehmender Elektronendichte am Ort des Atoms, also mit steigender Oxidationszahl in der Verbindung. Dies führt gleichermaßen zu einer Verschiebung der Photoemissionslinie im Spektrum. So gibt oftmals bereits die energetische Lage einer Photoemissionslinie Aufschluss über die vorliegende Oxidationsstufe des Elements in der Verbindung.

Besonders ausgeprägte chemische Verschiebungen lassen sich an den sogenannten Augeremissionslinien beobachten. Die Augeremission ist der Photoemission nachgelagert. Sie findet statt, wenn ein Rumpfelektron aus einem höheren Orbital auf ein durch Photoemission frei gewordenes tiefergelegenes Orbital relaxiert

und die dabei freigewordene Energie an ein weiteres Elektron, das sogenannte Augerelektron, abgibt, welches daraufhin den Festkörper mit einer charakteristischen kinetischen Energie verlassen kann.

Eine nützliche Größe zur qualitativen Analyse mittels XPS bietet der Augerparameter. Er wurde ursprünglich von Wagner eingeführt und beschreibt die Differenz der kinetischen Energien E_{kin} von Auger- und Photoemissionslinie [103]. Im Rahmen dieser Arbeit findet der von Gaarenstroom und Winograd eingeführte modifizierte Augerparameter Anwendung [104]. Der modifizierte Augerparameter AP ist unabhängig von der Anregungsenergie und berechnet sich wie folgt:

$$AP = E_{\text{kin,Auger}} + E_{\text{B,RN}}. \quad (3.6)$$

Neben der energetischen Position der Emissionslinien bietet das Photoelektronen-Spektrum weitere charakteristische Merkmale, die bei der Analyse von Oberflächen von Nutzen sind. Eines dieser Merkmale ist die Ausbildung von sogenannten „shake up“ bzw. „shake off“-Satellitenlinien. Diese können auftreten, wenn durch die eintreffende Strahlung mehrere Elektronen eines Atoms angeregt werden. Hierbei gibt das Photoelektron einen Teil seiner kinetischen Energie an ein anderes Elektron ab. Dieses kann auf einen unbesetzten Zustand unterhalb des Vakuum-Niveaus („shake up“) oder einen Zustand oberhalb des Vakuum-Niveaus („shake off“) angeregt werden. Die so entstehenden Satellitenlinien können im Spektrum demgemäß bei höheren Bindungsenergien beobachtet werden. Satellitenlinien werden überwiegend bei Materialien mit unvollständig besetzten d-Orbitalen beobachtet [105]. Cu(II) ist ein Beispiel dafür. Cu(I) hingegen verfügt über ein vollständig gefülltes d-Orbital. Es zeigt keine Satellitenlinien und kann so von Cu(II) unterschieden werden [106, 107].

Quantitative Analyse

Neben der qualitativen Analyse ist die PES auch in der Lage, Informationen über die quantitative Zusammensetzung einer Oberfläche zu liefern. Dazu werden die Flächenintegrale charakteristischer Photoelektronenlinien bestimmt und verglichen, um das atomare Verhältnis der einzelnen Elemente zu bestimmen. Die Intensität einer Photoelektronenlinie hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Der Einfluss des Spektrometers lässt sich in einer Proportionalitäts-Konstante zusam-

menfassen, so dass sich für die Intensität näherungsweise folgende Abhängigkeit ergibt:

$$I_A \propto \sigma_A \cdot \int_z N_A(x, y, z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_M(E_A) \cdot \cos \Theta}\right). \quad (3.7)$$

Hierbei sind σ_A der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation, N_A die Atomdichteverteilung für das Element A in der Probe, z die Koordinate in Richtung der Probenoberflächennormale, $\lambda_M(E_A)$ die mittlere Austrittstiefe der Elektronen sowie Θ der Emissionswinkel zur Probenoberflächennormalen. Sollen in einer homogenen Probe die Anzahl der Atome zweier Elemente A und B verglichen werden so geschieht dies nach folgender Beziehung:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B}{I_B \cdot \sigma_A} \cdot \frac{\lambda(E_B) \cdot S_p(E_B)}{\lambda(E_A) \cdot S_p(E_A)}. \quad (3.8)$$

Hierbei entspricht $\frac{n_A}{n_B}$ dem Verhältnis der atomaren Anzahl der Elemente A und B. Ebenso zu berücksichtigen sind die Ionisationsquerschnitte σ sowie die entsprechenden mittleren Austrittstiefen $\lambda(E)$ und die Empfindlichkeit des Spektrometers bei den jeweiligen Bindungsenergien $S_p(E_A)$ und $S_p(E_B)$. Diese element-spezifischen Größen, sowie die spektrale Empfindlichkeit für die jeweiligen Bindungsenergien können zu sogenannten Sensitivitäts-Faktoren (engl. *atomic sensitivity factors*, ASF) zusammengefasst werden. Diese können experimentell bestimmt werden und sind für nahezu alle Elemente verfügbar. Mit Hilfe dieser Faktoren lässt sich das atomare Verhältnis wie folgt berechnen:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{ASF_B}{ASF_A}. \quad (3.9)$$

Der Messfehler der quantitativen XPS-Analyse hängt stark von den experimentellen Gegebenheiten ab und liegt typischerweise bei 5% - 10% [108]. Zudem sollte die Informationstiefe der Methode berücksichtigt werden, die es verhindert, Aussagen über die quantitative Zusammensetzung des Probenvolumens zu treffen.

Dies ist insbesondere zu beachten, wenn die entsprechenden Emissionslinien durch eine Adsorbatschicht oder eine dünne Schicht eines anderen Materials abgeschwächt werden. Die Dämpfung der Substratmission ist abhängig von der

mittleren freien Weglänge der jeweiligen Photoelektronen und berechnet sich nach:

$$\frac{I_d}{I_0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda(E) \cdot \sin \alpha}\right). \quad (3.10)$$

Hierbei sind I_0 beziehungsweise I_d die Intensität der Substratmission vor und nach Abdeckung durch einen dünnen Film, d die Schichtdicke des Films, $\lambda(E)$ die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in Abhängigkeit von deren kinetischer Energie sowie α der Winkel zwischen Oberflächennormale der Probe und Analysator.

3.1.1 Auswertung der PES-Daten

Die Auswertung der Spektren wurde überwiegend mit IGOR Pro-Software¹ vorgenommen. Für jedes Experiment wurden zunächst die Bindungsenergien anhand von Messungen metallischer Standards (Ag, Cu, Au) kalibriert. Anschließend wurde eine Untergrundkorrektur nach der Shirley-Methode [109] durchgeführt.

Die Bestimmung der Bindungsenergien der Photoemissionslinien erfolgte jeweils durch Anpassen mittels Voigt-Profil². Falls eine Überlagerung mehrerer Komponenten vorlag oder das Signal-Rausch-Verhältnis sehr gering war, wurde je nach experimentellen Gegebenheiten stellvertretend die Bindungsenergie maximaler Intensität bestimmt. Die Bestimmung des Valenzbandmaximums erfolgte jeweils durch lineare Extrapolation der Einsatzkante der Photoemission auf die Energieachse.

3.1.2 Grenzflächenexperimente

Eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit der XPS ist die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften sowie der Bandanpassung eines Materialsystems. Das Verfahren zur Bestimmung der Bandanpassung an einer Halbleiter-Heterogrenzfläche mittels XPS wurde bereits 1985 von Waldrop et al. beschrieben [110] und fand seitdem umfangreiche Anwendung [111]. Eine schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Bandanpassung mittels XPS ist in Abbildung 3.3 gegeben.

¹ Version 4.0, Fa. Wavemetrics

² Levenberg-Marquardt-Algorithmus

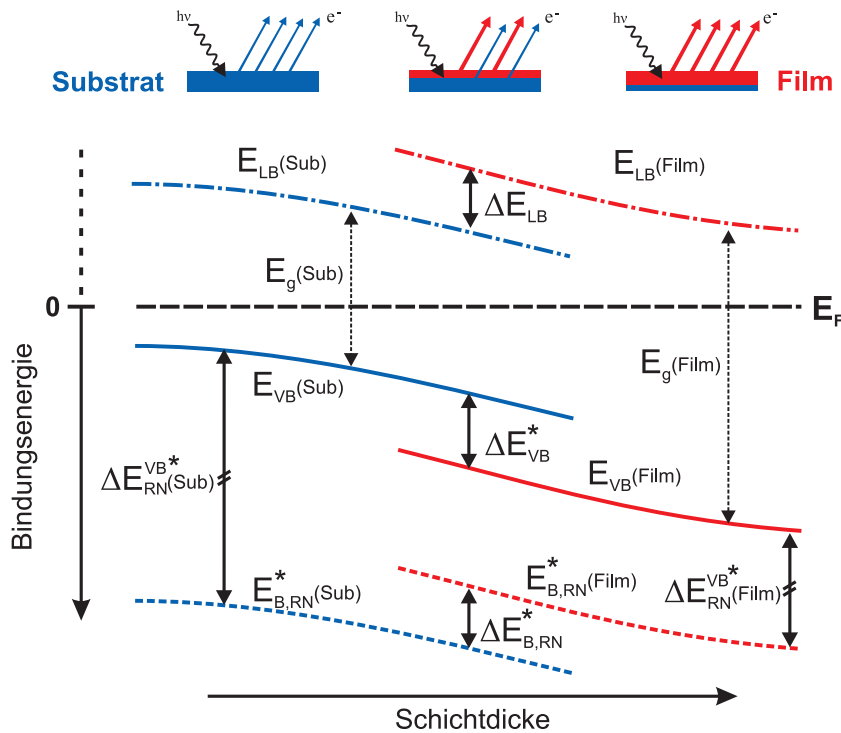


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung zur Bestimmung einer Bandanpassung mittels XPS. Die experimentell bestimmten Messwerte sind mit „*“ gekennzeichnet (nach [111]).

Für die Durchführung eines Grenzflächenexperiments wird zunächst eine dicke Schicht eines Substratmaterials im Vakuum präpariert. Auf diese wird anschließend sukzessive ein dünner Film des entsprechenden Kontaktmaterials deponiert. Nach jedem Depositionsschritt werden Detailspektren charakteristischer Emissionslinien der jeweiligen Materialien aufgenommen. Dieser Zyklus wird solange wiederholt, bis die Emissionslinien des Substrats vollständig abgeschwächt sind. Bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ entspricht das typischerweise einer Schichtdicke von $d \approx 10 \text{ nm}$.

Für das Substrat zu Beginn des Experiments, sowie den dicken Film zum Abschluss werden zusätzlich die jeweiligen Valenzbandmaxima E_{VB} bestimmt. Für diese Schichtdicken lässt sich auch der Bindungsenergieabstand ΔE_{RN}^{VB} der Photoemissionslinien $E_{B,RN}$ vom jeweiligen Valenzbandmaximum bestimmen.

Der Bindungsenergieabstand ΔE_{RN}^{VB} kann im Allgemeinen als konstant betrachtet werden und ist charakteristisch für das jeweilige Material. Auf diese Weise ist es möglich, die Entwicklung der energetischen Lage der Valenzbandmaxima für beide Materialien über den gesamten Verlauf des Experiments nachzuvollziehen, auch für mittlere Schichtdicken, für die eine Bestimmung des Valenzbandmaximums auf Grund der Überlagerung der materialspezifischen Valenzbandspektren

erschwert wird.

Der Valenzbandoffset an der Grenzfläche lässt sich für einen Bereich mittlerer Schichtdicke berechnen, in welchem die Valenzbandmaxima von Substrat sowie Film parallel verlaufen. Für diese Schichtdicke wird die Differenz der Bindungsenergien der Rumpfniveaus von Substrat und Film $\Delta E_{B,RN}$ bestimmt. Anschließend lässt sich unter Berücksichtigung der Bindungsenergieabstände $\Delta E_{RN}^{VB}(Sub)$ und $\Delta E_{RN}^{VB}(Film)$ der Valenzbandoffset wie folgt berechnen:

$$\Delta E_{VB} = \Delta E_{RN}^{VB}(Sub) - \Delta E_{RN}^{VB}(Film) - \Delta E_{B,RN}. \quad (3.11)$$

Durch Addition der Bandlücken E_g der jeweiligen Materialien lässt sich ebenso der Verlauf des Leitungsbandminimums E_{LB} nachvollziehen. Demgemäß berechnet sich die Leitungsbanddiskontinuität an der Grenzfläche zu

$$\Delta E_{LB} = E_g(Sub) + \Delta E_{VB} - E_g(Film). \quad (3.12)$$

Idealerweise lässt sich ein Bereich mittlerer Schichtdicke bestimmen, in welchem die Valenzbandmaxima beider Materialien parallel verlaufen. Insbesondere für den Fall starker Bandverbiegungen oder Grenzflächenreaktionen kann es jedoch vorkommen, dass die Bestimmung dieses Bereiches nicht eindeutig ist. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, zum Einen mehrere charakteristische Emissionslinien von Substrat- sowie Film-Material zu messen. Zum Anderen kann es von Interesse sein, das Experiment in umgekehrter Reihenfolge oder unter veränderten experimentellen Gegebenheiten zu wiederholen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Grenzflächenexperimente wurden ausnahmslos am DAISY-MAT durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.1). Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Deposition sowie Charakterisierung der Schichten dabei in-situ.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren zur Oberflächenstrukturanalyse von Festkörpern [112, 113]. In einem Rasterelektronenmikroskop werden sogenannte Primärelektronen (PE) durch ein komplexes magnetisches Linsensystem fein gebündelt und zeilenweise über die Probe ge-

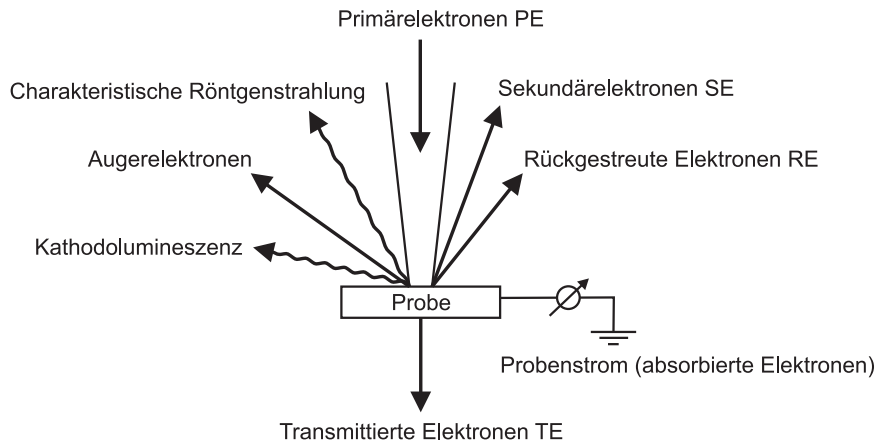


Abbildung 3.4.: Darstellung von Streuprozessen und Wechselwirkungsprodukten bei der Rasterelektronenmikroskopie

lenkt. Die hierdurch hervorgerufenen Wechselwirkungsprodukte können außerhalb der Probe zur Abbildung verwendet werden (siehe Abbildung 3.4). Treffen die Primärelektronen auf die Probenoberfläche, so können sie durch inelastische Wechselwirkung mit der Atomhülle des Probenmaterials sogenannte Sekundärelektronen (SE) erzeugen. Zur Darstellung der Topografie werden ausschließlich diese SE verwendet. Sie besitzen typischerweise eine Energie von 2-5 eV und stammen aus den obersten 0,5-2 nm der Probe. Eine weitere Möglichkeit der Wechselwirkung ist das Rückstreuen von Elektronen. Rückgestreute Elektronen (engl. *back scattered electrons*, BSE) haben typischerweise eine Energie von mehreren keV. Auch die rückgestreuten Elektronen können zur Bilderzeugung verwendet werden. Ihre Intensität hängt maßgeblich von der Ordnungszahl des Probenmaterials ab, wodurch eine atommassenabhängige Abbildung der Probenoberfläche ermöglicht wird. Ein weiteres Wechselwirkungsprodukt ist die charakteristische Röntgenstrahlung. Diese entsteht, wenn Elektronen auf den inneren Schalen eines Atoms aus ihrer Position geschlagen werden. Energiereiche Elektronen höherer Orbitale nehmen diese Plätze ein, wobei die freigesetzte Energie in Form von Röntgenstrahlung emittiert wird. Diese Röntgenstrahlung kann energie- (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, EDX) bzw. wellenlängendispersiv (Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie, WDX) detektiert werden, woraus die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden kann. Zusätzlich kann es zur Absorption von Primärelektronen kommen. Besitzt die Probe keine ausreichende Leitfähigkeit, können diese absorbierten Elektronen nicht vollständig abgeführt werden und die Probe lädt sich auf, was zu einer verschlechterten Bildgebung führt.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (HREM) der Firma Philips (Typ: XL30 FEG) verwendet.

3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (engl. *x-ray diffraction*, XRD) ist eine Methode zur Untersuchung kristalliner Strukturen in Festkörpern. Sie beruht auf dem Prinzip der Röntgenbeugung. Diese ist durch die Bragg-Gleichung wie folgt beschrieben [114]:

$$n\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin(\theta) \quad (3.13)$$

Hierbei entspricht λ der Wellenlänge der verwendeten Strahlung, d_{hkl} dem Abstand der Netzebenen sowie θ dem Einfallswinkel der Strahlung. n beschreibt die Ordnung des beobachteten Maximums. Die Gleichung beschreibt die Bedingung, unter der eine konstruktive Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlung eintritt. Hierfür muss der Gangunterschied der gebeugten Strahlen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entsprechen. Voraussetzung für die Interferenz ist zudem, dass die verwendete Wellenlänge in der gleichen Größenordnung wie die Periodizität der kristallinen Strukturen liegt.

Die Auftragung der Intensität erfolgt typischerweise über den Beugungswinkel in einem sogenannten Diffraktogramm. Es enthält Informationen über die vorhandenen Phasen und deren kristalline Struktur. Nach der Indizierung der Reflexe können die jeweiligen Winkel und Intensitäten mit Datenbankeinträgen verglichen werden, um die vorliegenden Strukturen zu untersuchen. Des Weiteren können die Netzebenenabstände mit Hilfe von Gleichung 3.13 bestimmt werden. Im Falle einer kubischen Einheitszelle lässt sich daraus die Gitterkonstante a nach Gleichung 3.14 berechnen:

$$a = d_{\text{hkl}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (3.14)$$

Die Untersuchung polykristalliner Materialien ist, ähnlich der Pulverdiffraktometrie, in $\theta/2\theta$ -Anordnung möglich. Hierbei wird die Probe um den Winkel θ verkippt, während der Detektor um den Winkel 2θ nachgeführt wird. Ausgehend von der Bragg-Brentano-Geometrie werden hierbei bevorzugt Reflexe derjenigen Kristallite abgebildet, deren Netzebenen parallel zur Probenoberfläche orientiert sind. Bei nicht epitaktischen, polykristallinen Schichten wird oft eine solche Orientierung beobachtet, so dass einzelne Reflexe vergleichsweise intensiv dargestellt werden können [114]. Um diesem Effekt entgegenzuwirken und die Phasenanalyse an dünnen Schichten zu ermöglichen, kann eine Messung unter streifendem Einfall (engl. *grazing incidence x-ray diffraction*, GIXRD) durchgeführt werden. Hierbei wird die Strahlungsquelle in einem flachen Einfallswinkel ($\gamma < 5^\circ$) zur Probenoberfläche positioniert während nur der Detektor bewegt wird. Durch die geringere Informationstiefe dieser Messmethode wird

gerade bei der Untersuchung dünner Schichten das Signal- zu Untergrund Verhältnis deutlich verbessert.

3.4 Elektrische Charakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Methoden zur elektrischen Charakterisierung verwendet. Für eine schnelle und unkomplizierte Bestimmung des Schichtwiderstandes wurde eine Leitfähigkeitsmessung nach der linearen 4-Spitzen-Methode durchgeführt. Die Charakterisierung der Proben mit Hilfe eines Hall-Aufbaus gab zusätzlich Aufschluss über Ladungsträgerkonzentration sowie Mobilität der Schichten.

4-Punkt Messung zur Bestimmung des spezifischen Widerstands

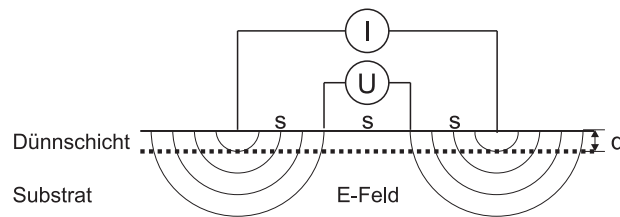


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung des Messprinzips der 4-Punkt-Messung (nach [115])

Die 4-Punkt-Messung ist eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes von dünnen Schichten [116]. Abbildung 3.5 zeigt eine schematische Darstellung des Messprinzips. Voraussetzung für die Messung sind homogene Schichten mit einer konstanten Schichtdicke d . Die Auflagefläche der Spitzen soll kleinstmöglich gewählt sein, ihr Abstand s äquidistant. Zudem muss durch geeignete Wahl des Materials der Spitzen ein ohmscher Kontakt zur Probe gewährleistet sein.

Unter der Annahme, dass sowohl der Abstand s der Messspitzen als auch die Schichtdicke d deutlich kleiner als die Ausdehnung der Probe ist, gilt für den spezifischen Widerstand ρ folgende Beziehung:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot d \cdot \frac{U}{I}. \quad (3.15)$$

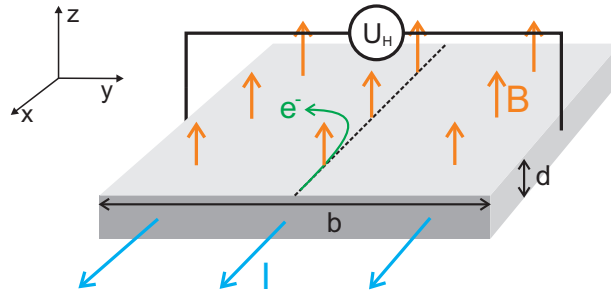


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung des Messprinzips der Hall-Messung (nach [117])

Hall-Messung

Die zuvor beschriebene 4-Punkt Messung erlaubt die Bestimmung der Leitfähigkeit einer Probe. Somit ist nach $\sigma = ne\mu$ das Produkt aus Ladungsträgerkonzentration n sowie Ladungsträgerbeweglichkeit μ bekannt. Die sogenannte Hall-Messung erlaubt eine getrennte Betrachtung dieser Größen [116, 117]. Eine schematische Darstellung des Prinzips der Hall-Messung ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

Wird ein stromdurchflossener Festkörper einem Magnetfeld ausgesetzt, erfahren die bewegten Elektronen die Lorentzkraft \vec{F}_B . Diese Kraft wirkt orthogonal zu Magnetfeld sowie Strom und berechnet sich zu:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}. \quad (3.16)$$

Durch die resultierende Ladungsträgertrennung bildet sich ein elektrisches Feld aus, das der Lorentzkraft entgegen gerichtet ist. Bei entsprechender Wahl des Koordinatensystems und unter der Annahme, dass nur Elektronen den Strom tragen (n-Halbleiter, bzw. Metall: $j_x = -nev_x$), gilt:

$$E_y = \frac{U_H}{b} = -\frac{1}{ne} \cdot j_x B = -\frac{1}{ne} \cdot \frac{IB}{bd}. \quad (3.17)$$

Dabei kann der Term $-1/ne$ zur sogenannten Hallkonstante R_H zusammengefasst werden. Sie kann durch Messen von U_H , I und B nach Gleichung 3.18 bestimmt werden:

$$R_H = \frac{U_H d}{I B}. \quad (3.18)$$

Das Vorzeichen von R_H gibt die Art der Ladungen (negativ für Elektronen, bzw. positiv für Löcher) an. Aus ihrem Betrag geht die Ladungsträgerkonzentration

n hervor. Tragen in einem Halbleiter Elektronen sowie Löcher zum Strom bei, erweitert sich der Ausdruck für die Hallkonstante zu:

$$R_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p - n\mu_n)^2}. \quad (3.19)$$

Ist die Hall-Konstante bekannt, kann durch Messen des spezifischen Widerstandes der Probe die Mobilität μ direkt nach Gleichung 3.20 bestimmt werden:

$$\sigma = ne\mu. \quad (3.20)$$

Für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes σ sowie der Hallspannung U_H wurden die Proben gemäß der *Van der Pauw-Geometrie* [118] kontaktiert. Zur Bestimmung des Widerstandes wird hierbei über zwei Kontakte A, B ein Stromfluss entlang einer Kante erzeugt während zwischen den gegenüberliegenden Kontakten C, D der Potentialabfall gemessen wird. Durch wiederholte Messung bei zyklischer Vertauschung der Kontakte wird die Messgenauigkeit erhöht. Für die Messung der Hallspannung U_H wurde jeweils ein Strom entlang der Probendiagonalen angelegt und orthogonal dazu die Spannung gemessen. Das magnetische Feld ist dabei gemäß der Flächennormalen der Probe ausgerichtet. Die Wahl der Stromstärke hing von der Leitfähigkeit der Probe ab und bewegte sich im Bereich von $I = (10^{-2} - 10^{-4})$ mA. Die Feldstärke betrug bei allen Messungen $B = 1,3$ T. Die Kontaktierung der Proben erfolgte mit Hilfe einer Schattenmaske in einem kommerziellen Sputtercoater. Dabei wurden Goldkontakte in den Ecken quadratischer Substrate mit 1 cm Kantenlänge aufgebracht.

3.5 Photolumineszenz (PL)

Photolumineszenz (PL) ist ein zerstörungsfreies Messverfahren zur Untersuchung strahlender Rekombination von photo-generierten Elektron-Loch-Paaren in Halbleitern [119, 120]. Die Messung der PL gibt Aufschluss über wichtige opto-elektronische Parameter eines Halbleiters wie die Absorption $A(\hbar\omega)$ oder die mögliche Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus μ . Auch Defektzustände innerhalb der Bandlücke lassen sich mit Hilfe von PL-Messungen untersuchen. Da die Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung $\mu = E_{Fn} - E_{Fp}$ des verwendeten Absorbermaterials als obere Grenze für die Leerlaufspannung einer Solarzelle angesehen werden kann, bietet die Charakterisierung mittels PL eine geeignete Methode, die Qualität eines Absorbermaterials als solches zu untersuchen ohne die Einflüsse der jeweiligen Device-Struktur berücksichtigen zu müssen [21].

Nach Planck's verallgemeinertem Gesetz kann der emittierte Photonenfluss $Y_{\text{PL}}(\hbar\omega)$ eines Halbleiters, der mit einer Anregungsenergie $\hbar\omega > E_g$ unter dem Einfallswinkel Ω bestrahlt wird, wie folgt geschrieben werden:

$$Y_{\text{PL}}(\hbar\omega) = \frac{\Omega}{4\pi^2\hbar^3c^2} \frac{A(\hbar\omega) \cdot (\hbar\omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (3.21)$$

Hierbei entspricht $\hbar\omega$ der Energie der Photonen, c der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $A(\hbar\omega)$ der Absorption, k_B der Boltzmann-Konstante, T der Temperatur der Probe, und μ der Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus (QFN) $\mu = E_{\text{F,n}} - E_{\text{F,p}}$ [21].

Bei bekanntem Photonenfluss $Y_{\text{PL}}(\hbar\omega)$ ist es möglich die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus zu berechnen. Dazu wird im hochenergetischen Frequenzbereich unter der Annahme $A(\hbar\omega) \approx 1$ ein linearer Fit durchgeführt. Zusätzlich ist es möglich aus der Absorption die optische Bandlücke E_g zu bestimmen:

$$E_g = E(A = 1/e). \quad (3.22)$$

Die in dieser Arbeit vorgestellten PL-Messungen wurden in der AG GRECO an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg durchgeführt³. Der zur Bestimmung der absoluten quantitativen PL-Ausbeute verwendete Messaufbau wurde mit Hilfe einer Wolfram-Lampe kalibriert. Die Anregung der Proben erfolgte mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm. Die Photonenflussdichte wurde gemäß der Intensität des AM1.5 G-Spektrums eingestellt. Zur Kühlung der Proben wurde ein He-Cryostat bei 20 K verwendet. Ein Heizen der Proben gegenüber dieser Temperatur ermöglichte Mess-Temperaturen von 20 K bis 340 K. Die emittierte PL wurde mit Hilfe einer Linsenoptik gesammelt und auf einen Monochromator gelenkt. Zur Detektion der Photonen diente eine Silizium-Photodiode.

3.6 IU-Kennlinienmessung

Eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von Solarzellen ist die Messung von Strom-Spannungskennlinien, die sogenannte IU-Kennlinienmessung. Hierbei wird eine variable Spannung an die Solarzelle angelegt und der jeweilige Strom gemessen. Während der Messung wird die Solarzelle mit Hilfe eines Sonnen-Simulators beleuchtet, der die Strahlungsemission der Sonne nach dem AM1,5G-Standard simulieren soll. Aus den resultierenden

³ Die Messungen erfolgten im Rahmen des BMBF PINET Projekts und wurden von Hendrik Sträter sowie Rudolf Brüggemann aus der AG GRECO, Prof. Dr. Gottfried H. Bauer, durchgeführt.

Kennlinien lassen sich wichtige Kenngrößen der Solarzelle ermitteln. Die Kennlinie einer Solarzelle kann näherungsweise durch die Diodengleichung beschrieben werden [21]:

$$j(U) = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{qU}{AkT}\right) - 1 \right] - j_L. \quad (3.23)$$

Hierbei beschreibt j_L die durch Lichteinfall generierte Photostromdichte, j_0 die Sperrsättigungsstromdichte, q die Elementarladung, A den Diodenqualitätsfaktor, k die Boltzmann-Konstante sowie T die Temperatur. Wird davon ausgegangen, dass die Photostromdichte j_L unabhängig von der Spannung ist, ergibt sich die Hellkennlinie durch Verschiebung der Dunkelkennlinie um diesen Betrag. Abbildung 3.7 zeigt die Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle einschließlich der wichtigsten Kenndaten.

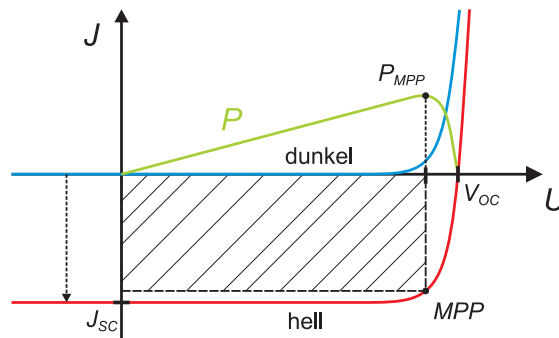


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung der IU-Kennlinie einer Solarzelle. Dargestellt sind Hell- und Dunkelkennlinie sowie die elektrische Leistung in Abhängigkeit der Spannung.

Die am einfachsten zu bestimmenden Kenndaten sind der Kurzschlussstrom I_{sc} sowie die offene Klemmspannung V_{oc} . Der Kurzschlussstrom entspricht dem Strom bei Kurzschlussbedingungen, also $I_{sc} = I(0V)$ und kann direkt aus dem Schnittpunkt der Kennlinie mit der Y-Achse bestimmt werden. Um die Vergleichbarkeit verschieden großer Solarzellen zu gewährleisten, wird der Kurzschlussstrom unter Berücksichtigung der beleuchteten Fläche A in die Kurzschlussstromdichte $J_{sc} = I_{sc}/A$ umgerechnet. Der Schnittpunkt der Kennlinie mit der X-Achse entspricht dem Betrieb unter offenen Klemm-Bedingungen mit $I(V_{oc}) = 0A$. Der Punkt maximaler elektrischer Leistung (engl. *maximum power point*, kurz: MPP) entspricht dem Punkt auf der Kennlinie, bei dem das Produkt aus Strom und Spannung maximal wird. Über die Leistung an diesem Punkt P_{MPP} , lässt sich nach Gleichung 3.24 auch der Füllfaktor FF bestimmen:

$$FF = \frac{P_{MPP}}{J_{sc} V_{oc}}. \quad (3.24)$$

Der Füllfaktor gibt an, wie sehr die Form einer Kennlinie der einer idealen Diode entspricht. Unter Berücksichtigung der maximal abführbaren Leistung P_{MPP} ist es auch möglich, die Effizienz η der Solarzelle, auch Wirkungsgrad genannt, zu berechnen. Sie entspricht dem Quotienten von extrahierter elektrischer Leistung und eingestrahelter optischer Leistung. Wird die optische Leistungsdichte gemäß des AM1.5G-Spektrums zu 1000 mW/cm^2 angenommen, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\eta = \frac{P_{\text{elektrisch}}}{P_{\text{optisch}}} = \frac{P_{\text{MPP}}}{1000 \text{ mW/cm}^2} = \frac{FF \cdot J_{\text{sc}} \cdot V_{\text{oc}}}{1000 \text{ mW/cm}^2}. \quad (3.25)$$

Aus Gleichung 3.25 geht unmittelbar hervor, dass Füllfaktor, offene Klemmspannung, sowie Kurzschlussstromdichte gleichermaßen entscheidend für den Wirkungsgrad der Solarzelle sind.

Neben den oben genannten Kenngrößen können aus der IU-Kennlinie weitere Rückschlüsse gezogen werden. So können anhand der Form der Kennlinie auch verschiedene Verlustmechanismen (vgl. Kapitel 2.2) diskutiert werden. Hierfür werden ein Serien- und ein Parallelwiderstand eingeführt. Abbildung 3.8 zeigt das Ersatzschaltbild einer Solarzelle im Ein-Dioden-Modell unter Berücksichtigung dieser Verlustmechanismen.

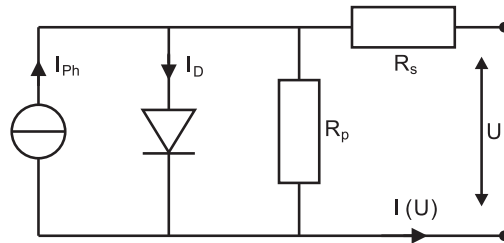


Abbildung 3.8.: Ersatzschaltbild für das Ein-Dioden-Modell einer Solarzelle.

Für die Stromdichte ergibt sich unter Berücksichtigung dieser Verlustmechanismen folgender Zusammenhang:

$$j(U) = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{q(U - jR_s)}{AkT}\right) - 1 \right] + \frac{U - jR_s}{R_p} - j_L. \quad (3.26)$$

Geringe Parallelwiderstände können beispielsweise durch Kurzschlüsse beziehungsweise Rekombinationspfade in der Solarzelle entstehen. Ein hoher Serienwiderstand kann wiederum ein Indiz für eine schlechte Kontaktierung der Solarzelle oder für hohe Schichtwiderstände der verwendeten Kontaktmaterialien sein.

Sowohl Parallel- als auch Serienwiderstand können aus der IU-Kennlinie durch Bestimmung der Steigung an den Schnittpunkten mit den jeweiligen Achsen näherungsweise ermittelt werden. Dabei entspricht der Serienwiderstand R_S der Steigung der Kennlinie am V_{oc} -Punkt, der Parallelwiderstand R_P der Steigung am J_{sc} -Punkt.

Für eine weiterführende Diskussion charakteristischer Merkmale von IU-Kennlinien sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [24].

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messplatz besteht aus einem kommerziellen Solarsimulator der Firma Oriel⁴, einem Keithley Sourcemeter⁵ und einem Computer mit gerätespezifischer Software zur Steuerung des Sourcemeters.

Der Solarsimulator verfügt über ein 300 W-Xenon-Leuchtmittel mit AM1,5G-Filter. Obwohl das Gerät gemäß Spezifikation ein Spektrum entsprechend des oben genannten AM1,5G-Spektrums liefern sollte, konnten im Rahmen vorangegangener Arbeiten erhebliche Diskrepanzen zwischen der AM-1,5G-Norm und der spektralen Leistungsdichteverteilung des Aufbaus festgestellt werden [121]. Diese sind besonders ausgeprägt für kleine Wellenlängen und können zu Messfehlern in der Bestimmung der Kurzschlussstromdichte führen.

Der Leuchtfleck des Aufbaus misst $9 \times 9 \text{ cm}^2$, so dass es zu einem Überstrahlen der gemessenen Zellen kommt. Die Berechnung der Kurzschlussstromdichte erfolgt gemäß der Fläche der jeweiligen Einzelzellen.

Die Leistungsdichte des Aufbaus wurde vor jeder Messung mit Hilfe eines Pyranometers kalibriert. Die Messung erfolgte in 10 mV Schritten bei einer Latenz von mindestens 100 ms pro Messschritt. Der Messbereich wurde je nach untersuchter Probe angepasst.

3.7 Externe Quantenausbeute (EQE)

Die Bestimmung der externen Quantenausbeute ist eine wertvolle Charakterisierungsmethode für Solarzellen. Im Gegensatz zur einfachen IU-Kennlinienmessung ist sie spektral aufgelöst und liefert so zusätzliche Informationen über Verlustmechanismen im Device. Die externe Quantenausbeute entspricht der Anzahl der über einen äußeren Stromkreis unter Kurzschlussbe-

⁴ Fa: LOT-Oriel, Typ: 81150

⁵ Fa: Keithley, Typ: 2400

dingungen abgeführten Ladungen gegenüber der Anzahl eingestrahelter Photonen in Abhängigkeit der Wellenlänge der Strahlung:

$$EQE(\lambda) = s(\lambda) \frac{hc}{e_0 \lambda} = \frac{\text{Anzahl abgeführter Ladungen } (\lambda)}{\text{Anzahl eingestrahelter Photonen } (\lambda)}. \quad (3.27)$$

Dabei entsprechen h dem Planckschen Wirkungsquantum, c der Lichtgeschwindigkeit, e_0 der Elementarladung, λ der Wellenlänge sowie $s(\lambda)$ der spektralen Empfindlichkeit der Solarzelle.

Es wird zwischen interner und externer Quantenausbeute unterschieden, wobei bei der externen Quantenausbeute optische Verlustmechanismen wie Reflexion oder Absorption außerhalb der Absorberschicht vernachlässigt werden:

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - \sum A(\lambda)}. \quad (3.28)$$

Neben den optischen Verlustmechanismen, die bestimmen welcher Anteil des eingestrahnten Lichts zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren zur Verfügung steht, müssen auch elektrische Verluste, wie Kontaktwiderstände, berücksichtigt werden. Diese bestimmen unter Anderem, welcher Anteil der so erzeugten Ladungsträger zum Kurzschlussstrom beiträgt.

Bestimmung der externen Quanteneffizienz

Da die Photonenflussdichte während der Messung in der Regel unbekannt ist, wird eine Referenzzelle mit bekannter spektraler Empfindlichkeit vermessen. Stellt man die Kurzschlussströme der beiden Zellen für die jeweiligen Wellenlängen gegenüber kann man die spektrale Empfindlichkeit der zu messenden Zelle bestimmen. Auf diese Weise wird auch die inhomogene spektrale Intensitätsverteilung des Messaufbaus kompensiert. Die spektralen Empfindlichkeiten der beiden Zellen errechnen sich wie folgt:

$$s_{\text{Probe}}(\lambda) = \frac{J_{\text{Probe}}(\lambda)}{P_{\text{Probe}}(\lambda)}. \quad (3.29)$$

$$s_{\text{Referenz}}(\lambda) = \frac{J_{\text{Referenz}}(\lambda)}{P_{\text{Referenz}}(\lambda)}. \quad (3.30)$$

Befinden sich die Referenzzelle und die Messzelle während der Messung jeweils an genau der gleichen Position und folgen die Messungen direkt aufeinander, kann davon ausgegangen werden, dass die Lichtleistungen $P_{\text{Referenz}}(\lambda)$ und $P_{\text{Probe}}(\lambda)$ identisch sind, sofern die Flächen der Zellen nicht überstrahlt werden. Daraus ergibt sich für die spektrale Empfindlichkeit der Probe:

$$s_{\text{Probe}}(\lambda) = s_{\text{Referenz}}(\lambda) \cdot \frac{J_{\text{Probe}}(\lambda)}{J_{\text{Referenz}}(\lambda)}. \quad (3.31)$$

Zusammen mit Gleichung 3.27 ergibt sich daraus für die externe Quantenausbeute:

$$EQE(\lambda) = s_{\text{Referenz}}(\lambda) \frac{hc}{e_0 \lambda} \cdot \frac{J_{\text{Probe}}(\lambda)}{J_{\text{Referenz}}(\lambda)}. \quad (3.32)$$

Aus der externen Quanteneffizienz lässt sich der Kurzschlussstrom berechnen. Für den Kurzschlussstrom I_{SC} gilt:

$$I_{\text{SC}} = \int EQE(\lambda) \frac{e_0 \lambda}{hc} E(\lambda) d\lambda. \quad (3.33)$$

wobei $E(\lambda)$ die spektrale Energiestromdichte beschreibt. Wird als spektrale Energiestromdichte das AM1.5G Spektrum angenommen lassen sich theoretische Werte für die Kurzschlussstromdichte ermitteln, die zu einer Mismatchkorrektur herangezogen werden können [122].

Aufbau des EQE-Messplatzes

Die Durchführung von Quanteneffizienz-Messungen wird von einer Norm reglementiert [123]. Der in dieser Arbeit überwiegend verwendete Messplatz wurde in Zusammenarbeit mit Andreas Decker weitestgehend nach dieser Norm aufgebaut und eingerichtet. Abbildung 3.9 zeigt eine schematische Darstellung dieses Messaufbaus.

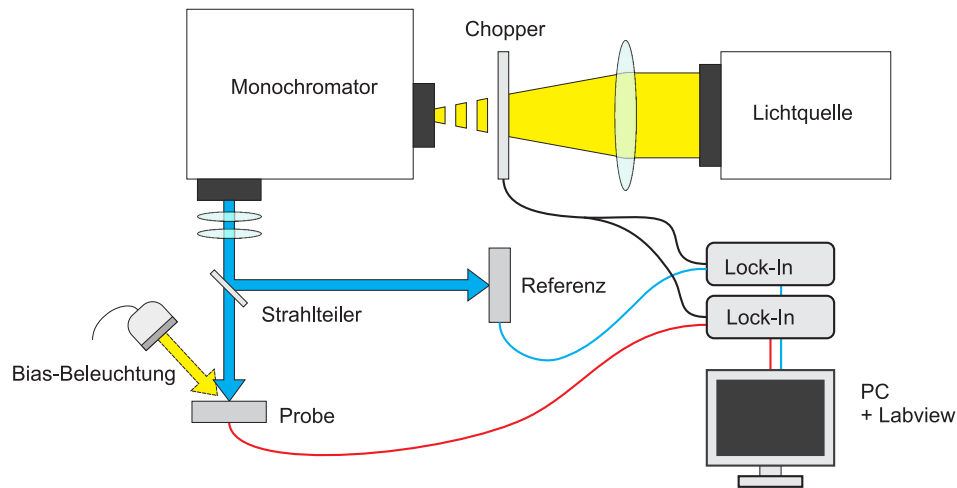


Abbildung 3.9.: Aufbau des EQE-Messplatzes

Der Aufbau ist mit einem Gittermonochromator ausgestattet, welcher das aus einer stabilisierten Halogenlampe stammende Licht monochromatisiert. Die Linibreite des Monochromators beträgt 5 nm, was Messungen bei hoher spektraler Auflösung ermöglicht. Hinter dieser sitzt ein sogenannter Chopper, der das eingestrahlte Licht mit einer festen Frequenz $f_{\text{ref}} = 37\text{ Hz}$ moduliert. Im weiteren Strahlengang befindet sich ein Filterrad mit verschiedenen Filtern mit deren Hilfe sich für verschiedene spektrale Bereiche die Reflexe höherer Ordnung unterdrücken lassen. Hinter dem Monochromator wird der Lichtstrahl mittels einer Reihe von Linsen fokussiert und anschließend durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen annähernd gleicher Intensität aufgeteilt. So ist die gleichzeitige Messung von Probe und Referenzzelle möglich, was zum Einen genauere Messungen ermöglicht und zum Anderen die Messzeit erheblich verkürzt.

Die aus der Beleuchtung resultierenden Photoströme werden mit Transimpedanz-Verstärkern⁶ verstärkt, in Spannung umgewandelt und mit Lock-In Verstärkern⁷ gemessen. Dadurch wird das Signal- zu Rauschverhältnis verbessert und so das Messen sehr kleiner Ströme ermöglicht.

⁶ Fa: Ithaco, Typ: 1211

⁷ Fa: Signal Recovery, Typ: 5105

Weitere Messungen wurden an einem kommerziellen System vorgenommen⁸, welches, insbesondere im UV-Bereich, über eine deutlich höhere Beleuchtungsstärke verfügt. Dies ist besonders für Messungen an den Cu₂O-Solarzellen von Interesse.

Messung mit Weißlicht-Bias

Für einige Solarzellen wurde die Messung der externen Quantenausbeute mit zusätzlicher Bias-Beleuchtung vorgenommen. Die Bias-Beleuchtung trägt — da sie nicht durch den Chopper moduliert wird (vgl. Abbildung 3.9) — nicht zur externen Quantenausbeute bei. Beleuchtet wurden die Proben mit Hilfe einer Weißlicht-LED⁹. Mit Hilfe eines zusätzlichen Konzentrators konnten so Beleuchtungsintensitäten von bis zu 100 mW/cm² erreicht werden. Obwohl das Spektrum dieser Lichtquelle nicht dem AM 1,5G-Standard entspricht (vgl. Abbildung 3.10), lassen sich über eine solche Messung dennoch Aussagen über beleuchtungsabhängige Phänomene in den untersuchten Zellen tätigen.

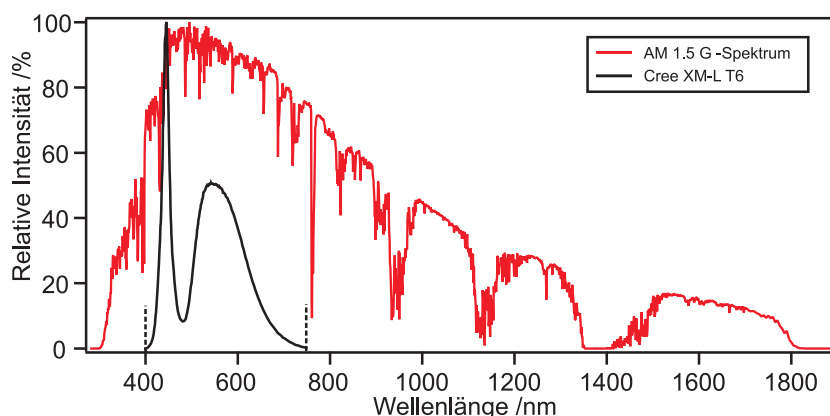


Abbildung 3.10.: Spektrale Intensitätsverteilung der Weißlicht-LED-Beleuchtung⁹ im Vergleich zum AM 1.5 G-Spektrum. Nach [124].

Interpretation der externen Quanteneffizienz

In Kombination mit Transmissions- und Reflexionsmessungen lassen sich aus den gewonnenen EQE-Spektren die verschiedenen Verlustmechanismen innerhalb der Solarzelle identifizieren, die zu einer Verringerung des gemessenen Kurzschlussstromes vom theoretischen Kurzschlussstrom führen. Abbildung 3.11 zeigt die wellenlangenabhängigen Beiträge verschiedener Verlustmechanismen zur externen Quanteneffizienz. Hauptverlustmechanismen sind die Reflexion am Glassub-

⁸ Fa: Newport, Typ: QE/IPCE Measurement Kit

⁹ FA: Cree Typ: XLamp, XM-L T6

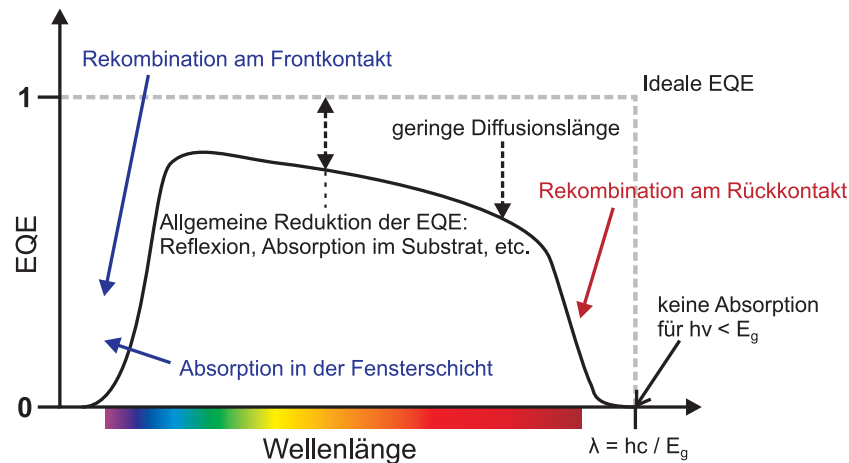


Abbildung 3.11.: Schematische Darstellung der EQE einschließlich der vorherrschenden Verlustmechanismen.

strat, sowie die Absorption im Glas, im Frontkontakt und in der Fensterschicht. Im kurzwelligen Spektralbereich spielt zusätzlich die Rekombination am Frontkontakt eine große Rolle.

Da die Absorption von niederenergetischen Photonen tiefer im Volumen des Absorbers stattfindet, wird durch eine geringe Diffusionslänge des Absorbermaterials die Quantenausbeute im längerwelligen Spektralbereich reduziert. In diesem Bereich treten auch Verluste auf Grund von Rückkontaktrekombination auf, insbesondere wenn die Diffusionslänge des Absorbers größer als die verwendete Schichtdicke ist [24, 119].

Vergleichbarkeit der Kurzschlussstromdichten aus IU- und EQE-Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit konnte bei einigen Solarzellen eine hohe Diskrepanz zwischen der aus der EQE-Messung berechneten und der mittels IU-Messungen bestimmten Kurzschlussstromdichten festgestellt werden. Hierbei spielen mehrere Faktoren eine Rolle.

Ein Grund kann eine Abweichung des Spektrums des Solarsimulators gegenüber der AM 1.5G Norm sein, wodurch besonders bei schmalbandigen Quanteneffizienzverläufen der Kurzschlussstrom verfälscht wird [121]. Auch kann die vergleichsweise geringe Anregungsenergie bei der EQE-Messung eine Rolle spielen, da die Quanteneffizienz jeweils ohne Bias-Beleuchtung gemessen wurde. Gerade bei Solarzellen, die eine hohe Dichte an Defektzuständen aufweisen, ist oftmals, je nach Stärke der verwendeten Bias-Beleuchtung, ein Unterschied in der gemessenen Quantenausbeute erkennbar [125].

Eine große Rolle spielt im gegebenen Fall allerdings auch die geringe Zellgröße: Sind die Dimensionen des Messflecks (ca. 2 mm × 3,5 mm) bei der Bestimmung

der externen Quanteneffizienz größer als die Zellgröße ($2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$) kann ein Überstrahlen der Zelle zu einem verfälschten, geringeren Signal führen, da so nicht die Gesamtheit der Photonen für eine Umwandlung zu Elektron-Loch-Paaren zur Verfügung steht. Des Weiteren hat durch die inhomogene Leuchtdichteverteilung des Messflecks die Positionierung der Probe einen großen Einfluss auf die gemessene Quantenausbeute.

Die in dieser Arbeit dargestellten EQE-Messungen sind daher qualitativ zu bewerten, da insbesondere bei geringen Zellgrößen die Messdaten stark fehlerbehaftet sein können.



Teil II

Experimentelles



4 Experimenteller Aufbau

Im nachfolgenden Kapitel soll ein Überblick über den Aufbau und die Funktionsweisen der in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen gegeben werden. Dabei beschränken sich die Ausführungen auf das integrierte System DAISY-MAT sowie die verwendeten Depositionskammern. Für eine Beschreibung weiterer verwendeter Systeme (DAISY-SOL, etc.) sei auf vorangegangene Veröffentlichungen aus dem Fachgebiet Oberflächenforschung verwiesen [25, 126, 127].

4.1 Das integrierte System DAISY-MAT

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden überwiegend am **D**Armstädter **I**ntegetrierten **S**ystem für **M**ATerialforschung (**DAISY-MAT**) durchgeführt. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des Systems. Beim DAISY-MAT handelt es sich um ein sogenanntes integriertes Ultrahochvakuum-System (UHV-System) mit einem Basisdruck von $p < 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Kombination von Präparation und Analyse erlaubt die Herstellung und anschließende Charakterisierung dünner Schichten ohne die Vakuum-Bedingungen zu brechen. Es wird in diesem Fall von einer *in-situ* Charakterisierung gesprochen. Ebenso kann die in-situ Charakterisierung für die Prozesskontrolle sowie zur Optimierung der Depositionsparameter eingesetzt werden.

Die Präparationseinheit ist modular aufgebaut und besteht aus mehreren Depositionskammern, die sternförmig um eine Verteilerkammer angeordnet sind. Als Depositionsmethoden stehen neben der Abscheidung durch thermisches Verdampfen, die Sputterdeposition sowie die Atomlagenabscheidung (engl. Atomic Layer Deposition, ALD) zur Verfügung. Durch ein System aus UHV-Manipulatoren und spezieller Probenträger ist es möglich, Proben innerhalb der Präparationseinheit sowie zwischen Präparations- und Analyseeinheit zu transferieren. Durch eine Schleuse (engl. Loadlock) an der Verteilerkammer können Proben ein- sowie ausgeschleust werden. Eine Probengarage in der Verteilerkammer ermöglicht das Lagern einzelner Proben im Vakuum. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden überwiegend die PVD-Kammer (Cu_2S) sowie die Sputter-Kammer Oxid I (Cu_2O , ZnO) verwendet.

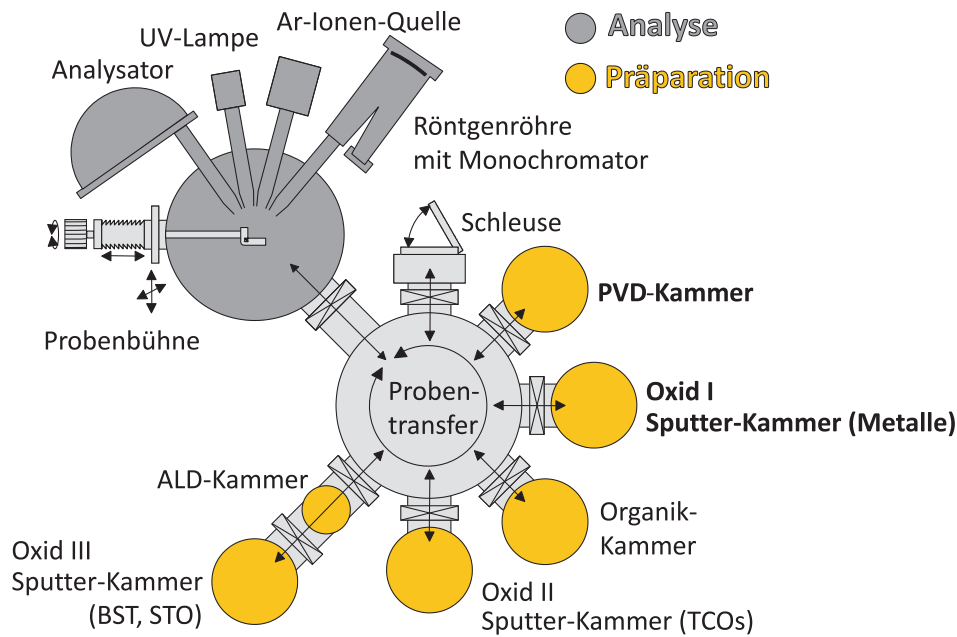


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des integrierten Systems DAISY-MAT (DArmstädter Integetriertes SYstem für MATerialforschung). Zu sehen sind die Analyseeinheit inklusive der einzelnen Komponenten des Spektrometers sowie die Präparationseinheit mit ihren verschiedenen Depositionskammern.

Die Analyseeinheit besteht aus einem Photoelektronenspektrometer des Typs *PHI 5700* der Firma *Physical Electronics*. Es ermöglicht die Messung bei verschiedenen Anregungsenergien. Als Strahlungsquellen für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) stehen eine Aluminium-/Magnesium-Röntgendualanode sowie eine Aluminiumröntgenanode mit Monochromator zur Verfügung. Die jeweiligen Anregungsenergien sind dabei $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ (Al K_α) sowie $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ (Mg K_α). Die Linienbreiten der Anregungsemission liegen dabei bei $0,8 \text{ eV}$ für die nicht-monochromatisierte und $0,4 \text{ eV}$ für die monochromatisierte Strahlung. Für Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) steht eine Helium-Entladungslampe mit Anregungsenergien von $21,22 \text{ eV}$ (He I) sowie $40,86 \text{ eV}$ (He II) zur Verfügung. Die energieselektive Detektion der Photoelektronen geschieht mit Hilfe eines Halbkugelanalysators. Um eine konstante Auflösung über das gesamte Spektrum zu ermöglichen, wird der Analysator mit konstanter Passenergie betrieben und stattdessen die Bremsspannung vor dem Analysator variiert. Im Falle einer XPS-Messung beträgt der Winkel zwischen Probennormale und Detektor typischerweise 45° . Für eine UPS-Messung beträgt dieser Winkel 90° . Zusätzlich wurde bei den UPS-Messungen, sofern nicht anders angegeben, eine negative Bias-Spannung von $U_{\text{Bias}} = -4 \text{ V}$ angelegt. Zur Energiekalibrierung des Spektrometers stehen Au-, Ag-, sowie Cu-Metallstandards zur Verfügung. Durch die unterschiedlichen Bindungsenergien

der Rumpfniveaus der verschiedenen Standards können Stauchungen und Streckungen sowie Verschiebungen der Spektren korrigiert werden.

4.2 Die PVD-Kammer

Im Rahmen des „PINET“-Projektes wurde in Zusammenarbeit mit Anja Schneikart eine Vakuumkammer entworfen und aufgebaut, mit der es möglich sein sollte, Materialien im Vakuum mittels thermischen Verdampfens abzuscheiden. Grundlegende Anforderungen an die Depositionskammer waren:

- Deposition unter UHV-Bedingungen (Basisdruck: $p < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar),
- Kompatibilität mit dem integrierten System (DAISY-MAT),
- Höchste Flexibilität in Materialauswahl und Depositionsbedingungen,
- Automatisierung der Depositionsprozesse,
- Kontrolle der Depositionsrate.

Für den grundlegenden Aufbau der Kammer konnte auf die Expertise von Eduard Feldmeier und Johannes Türck zurückgegriffen werden, deren Entwurf einer PVD-Kammer zur Deposition gradiertter CdS/CdTe-Grenzflächen den Großteil der oben genannten Kriterien bereits erfüllte [128]. Notwendige Veränderungen waren die Implementierung des PHI-Probenträgersystems zur Verwendung am integrierten System DAISY-MAT sowie der Einbau eines Schwingquarz-Monitors zur Ratenkontrolle vor und nach der Abscheidung.

Aufbau der PVD-Kammer

Das Herzstück der Kammer ist der Bodenflansch (siehe Abb. 4.2). Hierbei handelt es sich um eine Spezialanfertigung der Firma Createc Fischer & Co. GmbH. Der Bodenflansch beinhaltet vier konzentrisch angeordnete Effusionszellen¹. Zur Variation des Abstandes von Quelle und Substrat sind zwei der Zellen zusätzlich auf Lineartranslatoren² montiert, die eine Variation des Abstands um bis zu 150 mm erlauben. Die Effusionszellen beinhalten ein Tantal-Filament, welches elektronisch geheizt wird. Betrieben werden die Zellen dabei jeweils mit einem handelsüblichen Labornetzteil³. Unter den Aluminiumoxid-Tiegeln befinden sich

¹ Typ: SFC-40-10-WK-SHM, FA: Createc Fischer & Co. GmbH

² Typ: LDK40-100, FA: VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH

³ Typ: EA-PS 3032-10 B, FA: EA Elektro-Automatik GmbH & Co. KG

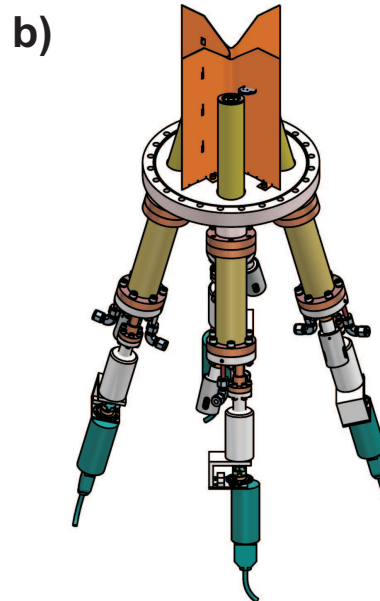
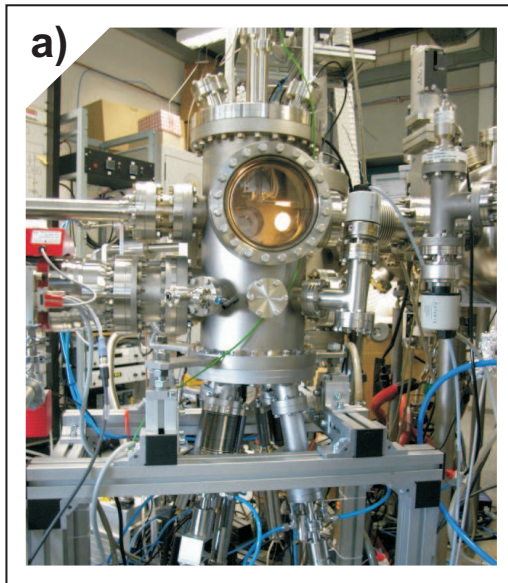


Abbildung 4.2.: Aufbau der PVD-Kammer: a) Fotografie der PVD-Kammer am DAISY-MAT, b) Schematische Darstellung des Effusionsquellen-Einsatzes (Bodenflansch)

Typ-C Thermoelemente⁴, die eine Kontrolle der Tiegeltemperatur während der Abscheidung ermöglichen, wobei die maximal erreichbare Temperatur 1372 °C beträgt. Zusätzlich ist jede der Quellen mit einem elektronisch steuerbaren Abschirmblech (engl. Shutter) ausgestattet. Zwischen den Quellen befindet sich ein kreuzförmiges Abschirmblech zur Vermeidung von Querkontaminationen im Falle einer Ko-Evaporation unterschiedlicher Materialien.

Die Effusionskegel der Zellen treffen sich in einem gemeinsamen Fokus. Hier befindet sich die Substratheizung. Die Substratheizung wurde nach einem Design von Andreas Swirschuk in der feinmechanischen Werkstatt des Instituts hergestellt. Sie besteht aus einer Probenhalterung, in welche die Probenträger kopfüber eingesetzt werden sowie einer Halogenlampe zum Heizen des Trägers. Zur Überwachung der Probentemperatur ist ein Typ-K Thermoelement⁵ auf der Grundplatte der Probenheizung befestigt. Die Korrelation der Temperaturen von Probenheizung und Substrat-Oberfläche musste experimentell bestimmt werden (siehe Anhang, Abbildung A.1). Die maximal erreichbare Probentemperatur ist abhängig von der Wahl des Leuchtmittels und kann bis zu 400 °C betragen. Zusätzlich ist ein Shutter vorhanden, der im Laufe eines Depositionsprogramms geöffnet und geschlossen werden kann. Für den Probentransfer, sowie die Kontrolle der Depositionsrate mit Hilfe des Schwingquarzes, ist es notwendig, die

⁴ Wolfram-5%Rhenium/Wolfram-26%Rhenium

⁵ Nickel-Chrom/Nickel

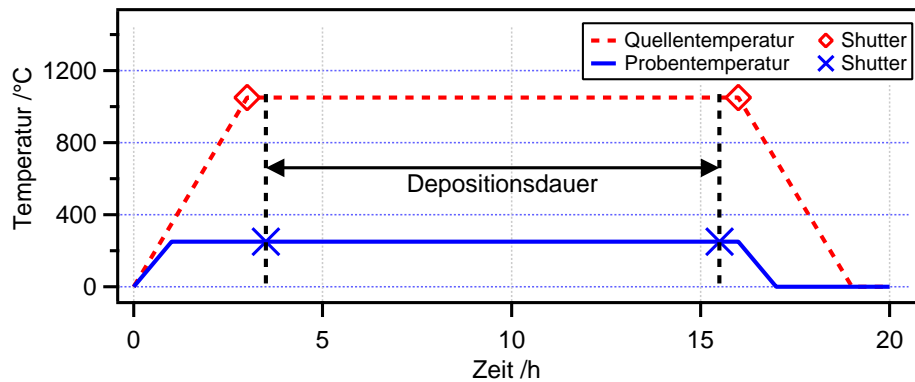


Abbildung 4.3.: Exemplarische Darstellung des Temperaturprofils einer Cu_2S -Abscheidung. Dargestellt sind die Verläufe von Quellen- sowie Proben-temperatur. Die Depositionsdauer wird über die Öffnungsdauer des Probenshutters bestimmt.

Probenheizung in der Höhe verfahren zu können. Hierfür wurde eigens ein Deckelflansch entworfen, der neben einer Drehdurchführung für den Shutter der Probenheizung einen weiteren Lineartranslator enthält. Befindet sich die Probenheizung in der höchstmöglichen Position ist es möglich, einen Schwingquarzmonitor in den Fokus der Effusionsquellen zu bewegen. Über die Massenzunahme des Schwingquarzkristalls und die damit verbundene Änderung von dessen Resonanzfrequenz ist es möglich, die aktuelle Depositionsrate abzuschätzen.

Automatisierung des Verdampfungsprozesses

Durch die vergleichsweise langen Depositionszeiten von Cu_2S sowie die hohen mechanischen Belastungen innerhalb des Tiegels während der Deposition ist es notwendig, den Verdampfungsprozess weitestgehend zu automatisieren. Die Automatisierung des Depositionsvorgangs führt nicht nur zu einer präzisen Kontrolle der Abscheideparameter. Vielmehr ermöglicht sie erst die Verwendung sehr geringer Temperaturgradienten beim Aufheizen sowie Abkühlen der Tiegel. Die Steuerung des Depositionsvorgangs geschieht mit Hilfe eines Mehrkanal-PID-Reglers⁶. Der PID-Regler kann mit Hilfe der Software „i-Tools“ programmiert werden. So ist es möglich, Einfluss auf die Parameter der einzelnen Regelkreise zu nehmen und automatisierte Depositionsprogramme zu erstellen. Innerhalb der Programme können sowohl zeitgesteuerte Aufheiz- sowie Abkühlvorgänge der Effusionszellen und der Substrateheizung, als auch Ereignisse, wie beispielsweise das Öffnen eines Shutters, implementiert werden. In Abbildung 4.3 ist exemplarisch das Temperaturprofil einer Cu_2S -Abscheidung dargestellt.

⁶ Typ: Mini8®FA: Invensys Systems GmbH, EURO THERM

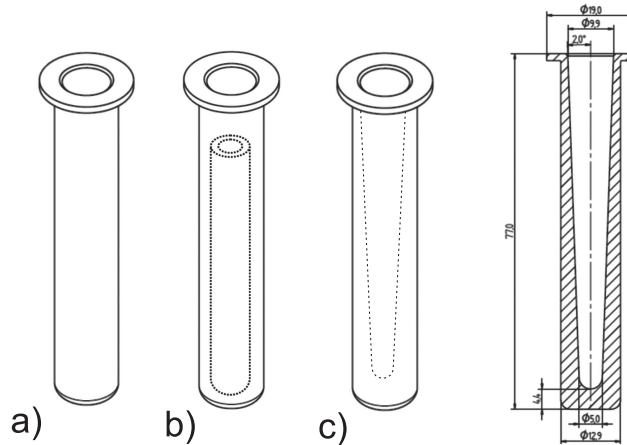


Abbildung 4.4.: Darstellung der verwendeten Tiegel-Designs: a) konventioneller Al_2O_3 -Tiegel mit 10 cm^3 Fassungsvermögen, b) konventioneller Tiegel mit dickwandigerem 5 cm^3 Einsatz, c) konischer Tiegel mit erhöhter mechanischer Belastbarkeit

Nachträgliche Veränderungen am Kammerdesign

Im Laufe dieser Arbeit wurden mehrere Veränderungen am ursprünglichen Design der Vakuumkammer vorgenommen. Zunächst wurde die Kammer für die Deposition der Materialien SnS sowie Cu_2S verwendet. Der vergleichsweise hohe Dampfdruck des SnS verglichen mit dem von Cu_2S führte jedoch zu Kontaminationen während der Cu_2S -Abscheidung [129, 130]. Bei vorangehender SnS-Deposition führte ein Aufheizen des Kammerrumpfs sowie der Probenheizung während der Cu_2S -Abscheidung zu einer Re-Evaporation von SnS und somit einer Einlagerung von Zinn in den Cu_2S -Schichten. Die Verunreinigungen konnten dabei mit Hilfe von XPS-Messungen bestätigt werden. Nachdem ein Umzug der SnS-Experimente an das integrierte System **DAISY-SOL** (DARMstädter Integriertes **S**ystem für **S**OLarzellenforschung) stattgefunden hatte, wurde die Kammer dahingehend modifiziert, dass die zusätzlichen Effusionsquellen sowie das Abschirmblech aus dem Bodenflansch entfernt wurden. Durch den Umbau wurden im Wesentlichen zwei Ziele verfolgt: das Vermeiden von Querkontaminationen während der Abscheidung, die Erhöhung des maximalen Abstands zwischen Quelle und Substrat. Ein weiterer Vorteil des überarbeiteten Kammerdesigns war der Depositionswinkel von 0° zur Flächennormale der Substratoberfläche, der eine homogenere Schichtdickenverteilung begünstigt.

Für die Deposition der Cu_2S -Schichten wurden verschiedene Tiegel-Designs verwendet. Aufgrund des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Cu_2S unterliegen die Tiegel bei Aufheiz- und Abkühlvorgang großen mechanischen Belastungen. Dies führte zu wiederholtem Bruch der konventionellen Al_2O_3 -Tiegel sowie einer Beschädigung des Filaments durch Austreten des Cu_2S . Aus diesem Grund wurden konische Tiegel entworfen⁷. Die konische, innere Form der Tiegel führt zu einer Umverteilung der beim Aufheizen wirkenden Kräfte während eine erhöhte Wandstärke nahe des Tiegelbodens die Stabilität des Tiegels zusätzlich erhöht. Leider stellte sich heraus, dass das Tiegel-Material Spuren von Natrium enthält, welches bei hohen Temperaturen sublimiert und zu Kontaminationen in den Cu_2S -Schichten führt. Die Na-Kontaminationen ließen sich mittels XPS-Messungen reproduzierbar nachweisen (siehe Anhang, Abbildung A.2). Um die kontaminationsfreie Abscheidung von Cu_2S zu gewährleisten wurden kleinere, dickwandigere Al_2O_3 -Tiegel in die konventionellen Tiegel eingesetzt. Durch die höhere Stabilität der kleineren Tiegel ist eine gefahrlose Deposition reinen Kupfersulfids möglich. Nachteil der schmalen Tiegel sind die geringe Füllmenge sowie der geringere Querschnitt, der oftmals zu vorzeitigem Verplomben des Tiegels führt. Eine Übersicht der verwendeten Tiegel-Designs ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

4.3 Die Sputterkammer

Die Präparationseinheit des DAISY-MAT (vgl. Abschnitt 4.1) umfasst mehrere Depositionskammern. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Cu_2O Schichten wurden zunächst in der Oxid II Sputterkammer hergestellt. Im Rahmen einer Umstrukturierung des Systems wurden die metallischen Targets in die Oxid I Sputterkammer eingebaut. Da sich die beiden Kammern nur marginal unterscheiden, wird im folgenden Abschnitt stellvertretend der Aufbau der Oxid I Kammer beschrieben.

Eine schematische Darstellung des Kammeraufbaus ist in Abbildung 4.5 dargestellt [131]. Bei der Deposition befindet sich die Probe auf der beweglichen Probenheizung. Über eine Drehdurchführung kann diese unter das jeweilige Magnetron bewegt werden. Ein Lineartranslator erlaubt zusätzlich die Variation des Abstands von Probe und Magnetron-Kathode. Zwischen Probe und Magnetron-Kathode befindet sich ein kreisrunder Shutter mit einer einzelnen Aussparung, über den die gewünschte Magnetron-Kathode ausgewählt werden

⁷ Sonderanfertigung nach Maß, Werkstoff: Al_2O_3 , FA: Createc Fischer & Co. GmbH

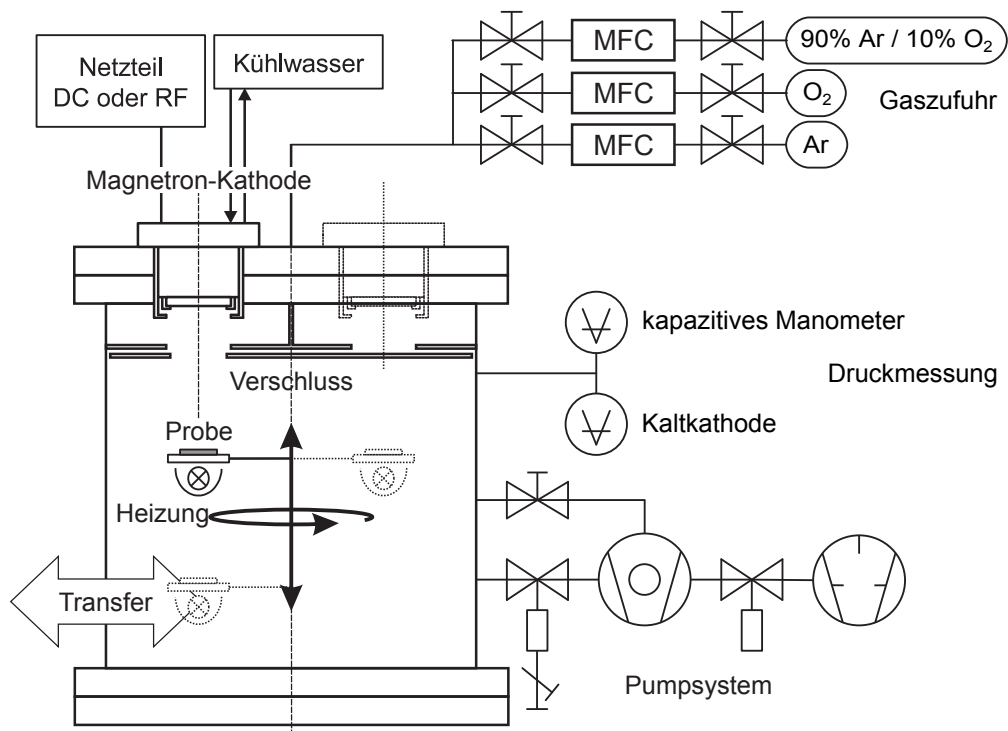


Abbildung 4.5.: Aufbau der Oxid I Sputterkammer (nach [131])

kann. Der Deckelflansch ist in der Lage bis zu vier dieser Magnetron-Kathoden aufzunehmen, was eine große Flexibilität in der Materialauswahl zulässt. Die Magnetron-Kathoden werden wahlweise mit DC bzw. RF-Generatoren betrieben. Zusätzlich sind die Kathoden an einem Wasserkühlkreislauf angeschlossen, um ein Überhitzen der jeweiligen Targets zu verhindern. Die Gaszufuhr geschieht über sogenannte Massenflussregler (engl. *Mass flow controller*, MFC). Insgesamt sind drei Massenflussregler mit unterschiedlichen Gasen angeschlossen. Neben reinem Argon und Sauerstoff steht auch ein Gasgemisch zur Verfügung. Dieses beinhaltet 10% Sauerstoff sowie 90% Argon und ermöglicht die Abscheidung bei geringen Sauerstoff-Partialdrücken (wie es für das reaktive Sputtern von Cu_2O erforderlich ist). Ein kapazitives Manometer sowie eine Kaltkathode ermöglichen eine Kontrolle des Kammerdrucks bei hohen bzw. tiefen Drücken. Die Kombination eines Pumpsystems bestehend aus Turbomolekularpumpe und Drehschieber-Vorvakuumpumpe mit einem variablen Plattenventil erlaubt das präzise Einstellen des gewünschten Prozessdrucks. Der Basisdruck der Kammer beträgt typischerweise $p < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar wobei der Prozessdruck bis $p < 1 \cdot 10^{-2}$ mbar betragen kann.

5 Probenpräparation

5.1 Vorbereitung und Reinigung der Substrate

Für die Herstellung der Schichten wurde überwiegend auf kommerzielle Substrate zurückgegriffen. Dabei wurden je nach Anwendung Glassubstrate mit oder ohne TCO-Beschichtung gewählt. Für die optische und elektrische Charakterisierung wurden Schichten auf alkalifreiem Boro-Aluminosilikatglas¹ mit einer Größe von $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ und einer Dicke von $d = 1,1\text{ mm}$ abgeschieden. Alternativ wurden Indium-Zinn-Oxid-beschichtete Glassubstrate des gleichen Typs verwendet². Durch die hohe Leitfähigkeit des Substrats konnten so bei der Charakterisierung mittels HREM beziehungsweise PES Aufladungen der Probenoberfläche verhindert werden. Aus diesem Grund wurden für die Durchführung der Grenzflächenexperimente ausschließlich eben diese Substrate verwendet.

Für die Herstellung einiger Solarzellen wurden zusätzlich mit Aluminium-dotiertem-Zinkoxid beschichtete Glassubstrate verwendet. Diese wurden freundlicherweise vom Fraunhofer IST, Braunschweig, zur Verfügung gestellt.

Um die Substrate auf die jeweils erforderliche Größe zu bringen, werden sie mit einem Diamantstift auf der Rückseite angeritzt und anschließend gebrochen.

Reinigung der Substrate und Vorbereitung der Probenträger

Für das Wachstum dünner Schichten ist eine saubere Substratoberfläche unabdingbar. Aus diesem Grund wurden alle Substrate vor dem Einschleusen in das integrierte System einem standardisierten Reinigungsprozess unterzogen. Im Folgenden sind die einzelnen Reinigungsschritte stichpunktartig beschrieben:

- 15 minütige Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad,
- Sukzessives Abspülen mit Isopropanol sowie destilliertem Wasser,
- Trocknen mit Stickstoff.

¹ Typ: Eagle XG, FA: Corning Display Technologies

² FA: Delta Technologies, Limited

Die Reinigung der Probenträger erfolgt nach der gleichen Prozedur, wobei größere Verschmutzungen vorerst mit feinkörnigem Schleifpapier beseitigt werden. Sofern die Abscheidung bei erhöhten Temperaturen stattfindet oder die Probe im Vakuum geheizt werden soll, ist es wichtig, dass ein gleichmäßiger Wärmeübertrag vom Probenträger auf das Substrat erfolgt. Hierfür wird die Probenträgeroberfläche zusätzlich einem Polierschritt unterzogen.

Anschließend werden die Substrate auf den jeweiligen Probenträgern montiert und in das integrierte System eingeschleust, wobei die Zeit zwischen Reinigung und Einschleusvorgang so kurz wie möglich zu halten ist.

5.2 Deposition dünner Schichten

Im folgenden Abschnitt wird die grundlegende experimentelle Vorgehensweise bei der Deposition der in dieser Arbeit verwendeten Materialien beschrieben. Einzelne Abweichungen in den Parametern oder der Methodik sind in den jeweiligen Experimenten explizit beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendeten Schichtdicken wurden ohne Ausnahme durch Messung an Profilometern bestimmt³. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Depositionsdauer wurden folglich die resultierenden Depositionsraten berechnet.

5.2.1 Kupfer(I)Sulfid

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Cu_{2-x}S -Schichten mittels thermischen Verdampfens hergestellt. Die Deposition erfolgte in der in Abschnitt 4.2 beschriebenen PVD-Kammer. Als Ausgangsmaterial wurde Kupfer(I)Sulfid-Pulver der Firma abcr GmbH & Co. KG⁴ verwendet. Die Reinheit des Pulvers liegt bei 99.5% bezogen auf den metallischen Anteil der Verbindung.

Im Laufe der Arbeit wurden auch andere Pulver verwendet⁵. Diese waren jedoch feinkörniger was zu Problemen in der Anwendung führte. So ist es möglich, dass sich während des Aufheizvorgangs im Evaporationstiegel Gaseinschlüsse bilden. Auf diese Weise entsteht ein Überdruck, der schlagartig entweichen kann, wobei das Pulver aus dem Tiegel geschleudert wird. Selbst durch das Aufheizen bei sehr geringen Raten ($\dot{T} < 0,5 \text{ K/min}$) konnte dieses Problem nicht behoben werden. Aus diesem Grund wurde für sämtliche Abscheidungen das erstgenannte Material verwendet.

³ Typ: Dektak 8000 FA: Veeco Instruments bzw. Typ: Dektak XT FA: Bruker Corporation

⁴ abcr GmbH & Co. KG, AB118750, A Product of STREM

⁵ abcr GmbH & Co. KG, AB203714
Alfa Aesar GmbH & Co. KG, 14718

Durch die stark unterschiedlichen Dampfdrücke von Kupfer und Schwefel kommt es durch wiederholtes Heizen des Tiegels zu einer Änderung in der Zusammensetzung des Pulvers. Dieses Problem ist bereits aus früheren Veröffentlichungen bekannt [63]. Da festgestellt werden musste, dass sich bereits nach wenigen Depositionen elementares Kupfer im oberen Bereich des Tiegels ablagerte wurde der Tiegel nach maximal zwei Depositionen (je nach Abscheidedauer) gereinigt und neu befüllt. Nur so kann sichergestellt werden, dass die Ausgangsbedingungen für jede Deposition vergleichbar sind.

Der Tiegel wurde jeweils mit 1,5 g des Pulvers befüllt, was für das in Abbildung 4.4 beschriebene *Tiegeldesign b)* einem Füllstand von ca. 50% entspricht.

Um kontaminationsfreie Schichten herstellen zu können, musste das Pulver vor der Deposition ausgeheizt werden. Hierbei sollte der Temperaturgradient ausreichend klein gewählt werden, um einen zu hohen Druckanstieg in der UHV-Kammer zu vermeiden, der zu einer Beschädigung des Filamentes sowie des Pumpstandes führen könnte. Diesbezüglich haben sich sehr geringe Raten von $\dot{T} < 0,5 \text{ K/min}$ bewährt. Die Tiegeltemperatur wurde so kontinuierlich bis über den Schmelzpunkt von Cu_2S ($T_S = 1100^\circ\text{C}$) auf $T_{\text{Quelle}} = 1200^\circ\text{C}$ erhöht. Anschließend wurde die Tiegeltemperatur wieder heruntergefahren um die Probe in die Depositionskammer transferieren zu können. Hierbei konnten höhere Temperaturgradienten von 6 K/min verwendet werden, ohne den Tiegel zu beschädigen.

Nachdem die Probe in die Depositionskammer transferiert wurde, wurde die Abscheidung gemäß vorher definierter Temperaturprofile durchgeführt. Die Messung der Depositionsrate erfolgte unmittelbar vor und nach der Abscheidung mit Hilfe eines Schwingquarzmonitors (vgl. Kapitel 4.2). Im Folgenden soll ein Überblick über die verwendeten Depositionsparameter gegeben werden.

Wahl der geeigneten Depositionsparameter

Cu_{2-x}S existiert in einer Vielzahl von stabilen Phasen bei Raumtemperatur [50], wobei ein photovoltaischer Effekt nur für Cu_2S berichtet wurde [48]. Der verhältnismäßig hohe Dampfdruck des Schwefels, verglichen mit Kupfer, sowie die Komplexität des Phasendiagramms von Cu_{2-x}S (vgl. Kapitel 2.4.1) stellen besondere Herausforderungen in der Herstellung phasenreiner Cu_2S -Schichten dar [132]. Für die Herstellung der Cu_2S -Schichten wurde für die initialen Abscheidungsbedingungen auf die Expertise aus vorangegangenen Arbeiten zurückgegriffen [132]. Durch Untersuchungen zum Einfluss der Depositionsparameter auf die Schichteigenschaften konnten anschließend die Depositionsbedingungen optimiert werden. Eine detailliertere Beschreibung dieser Ergebnisse befindet sich in Kapitel 6.1.

So stellte sich heraus, dass die Abscheidung bei geringen Raten zu einer Reduktion des Kupfernadel-Wachstums auf der Schichtoberfläche führt. Aus diesem

Tabelle 5.1.: Exemplarische Darstellung der Cu_2S -Abscheideparameter. Aufgeführt sind die Substrattemperatur während der Abscheidung T_{Sub} , die Temperatur der Effusionsquelle T_{Quelle} , der Abstand von Quelle zu Substrat a , die Abscheidedauer t_{Dep} sowie Heiztemperatur T_{Sub}^* und -dauer t_{Heizen}

Probe	$T_{\text{Sub}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Quelle}}/^{\circ}\text{C}$	a/mm	t_{Dep}/h	$T_{\text{Sub}}^*/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{Heizen}}/\text{h}$
$\leq \text{CuS91}$	≈ 90	1135	100	2	290	1
$> \text{CuS91}$	≈ 75	1050	135	12	290	1

Grund wurden alle Schichten, sofern nicht anders angegeben, mit Raten von $R \leq 0,5 \text{ \AA/s}$ abgeschieden. Der Abstand zwischen Quelle und Substrat wurde dabei möglichst groß gewählt. Neben den gewünschten niedrigen Depositionsraten verhindert der größere Abstand auch ein Aufheizen der Probenoberfläche durch thermische Strahlung des Tiegels. Dennoch wird das Substrat während der Abscheidung auf über 91°C erhitzt. Diese geringstmögliche Temperatur während der Abscheidung wird nachfolgend als Raumtemperatur (RT) bezeichnet.

Neben der Variation des Abstandes bietet auch die Wahl der Tiegeltemperatur eine Möglichkeit, Einfluss auf die Depositionsrate zu nehmen. Hierbei ist allerdings davon auszugehen, dass sich die Zusammensetzung der Elemente in der Gasphase je nach Tiegeltemperatur unterscheidet. Demnach ist eine Variation der Rate durch Veränderung des Abstands zwischen Quelle und Substrat in jedem Fall zu bevorzugen. Für die Evaporation des Cu_2S haben sich Tiegeltemperaturen von $\approx 1100^{\circ}\text{C}$ bewährt. Niedrigere Temperaturen führen zu extrem niedrigen Raten, deutlich höhere Temperaturen hingegen begünstigen eine Anreicherung an elementarem Kupfer im Tiegel.

In Tabelle 5.1 sind exemplarisch die Depositionsbedingungen für die Abscheidung von Cu_2S aufgeführt. Die Charakterisierung ergab eine Zunahme des Anteils elementaren Kupfers für hohe Substrattemperaturen (vgl. Kapitel 6.1.2). Daher wurden die Abscheidungen überwiegend bei Raumtemperatur durchgeführt. Um ein unerwünschtes Aufheizen des Substrates zu vermeiden, wurde der Abstand zwischen Quelle und Substrat möglichst groß gewählt. Zunächst wurde der Abstand auf 100 mm eingestellt. Mit diesem Wert konnte eine minimale Substrattemperatur von 91°C erzielt werden. Im Laufe der Arbeit wurde der Aufbau der Kammer verändert. Durch eine neue Positionierung der Quelle konnte ein größerer Abstand von 135 mm eingestellt und somit noch geringere Substrattemperaturen von $\approx 75^{\circ}\text{C}$ erreicht werden. Dies ist besonders bei der Prozessierung von Solarzellen wichtig, bei der erhöhte Substrattemperaturen während der Abscheidung gegebenenfalls zu erhöhter Cu^+ -Ionen-Diffusion führen können. Die Abscheidedauer wurde gemäß der Anwendung und der erforderlichen Schichtdicke gewählt, wobei auch für gleiche Depositionsbedingungen deutliche Schwankungen in der Schichtdicke beobachtet wurden. Dies ist auf Prozes-

se beim Aufheizen des Pulvers zurückzuführen. Beim Aufschmelzen des Pulvers kann es zu einem partiellen Verschluss der Tiegelöffnung kommen, was zu einer Reduktion der Depositionsrate führt.

Die Charakterisierung der Schichten ergab, dass deren optoelektronische Eigenschaften verbessert werden können, indem die Proben nach der Abscheidung im Vakuum geheizt werden (vgl. Kapitel 6.1.3-6.1.5). Für diesen Heizschritt wurden die Proben in der Depositionskammer innerhalb von 30 min auf die gewünschte Heiztemperatur gebracht. Die Temperatur wurde anschließend für 60 min gehalten. Anschließend wurde die Heizleistung kontinuierlich reduziert, so dass nach weiteren 30 min ein Sollwert von 20°C an der Probenheizung erreicht wurde. Die tatsächliche Abkühldauer lag dabei allerdings deutlich höher (siehe Anhang, Abbildung A.1). Nach dem vollständigen Abkühlen wurden die Proben in die Verteilerkammer transferiert, um sie in der Photoelektronenspektroskopie zu analysieren, in einer anderen Depositionskammer weiter zu prozessieren oder aus dem System auszuschleusen.

5.2.2 Kupfer(I)Oxid

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Cu₂O-Schichten wurden mittels reaktiver Radio-Frequenz-Kathodenzerstäubung (RF-Sputtern) hergestellt. Hierfür wurde die in Kapitel 4.3 beschriebene Sputterkammer Oxid I verwendet. Als Ausgangsmaterial für die Abscheidungen wurde ein Kupfertarget der Firma Lesker⁶ mit 99,999% Reinheit verwendet. Durch Bereitstellen einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ist es möglich, das Kupfer während der Abscheidung zu oxidieren. Dabei ermöglicht das Einstellen des geeigneten Sauerstoffpartialdruckes während der Abscheidung die Herstellung phasenreiner Cu₂O-Schichten.

Der Sauerstoffpartialdruck wurde dabei durch das prozentuale Verhältnis von O₂ zu Ar im Prozessgas bestimmt. Der Prozessdruck betrug dabei für alle Abscheidungen konstant $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Durch Massenflussregler konnte das Verhältnis von Ar- zu O₂-Fluss eingestellt werden, wobei der Gesamtfluss stets auf 10 sccm gehalten wurde.

Während das Verhältnis der Gasflüsse variiert wurde, blieben die übrigen Depositionsparameter für alle Abscheidungen weitestgehend unverändert. Tabelle 5.2 liefert einen Überblick über diese Parameter. Bei der Wahl der initialen Abscheidebedingungen wurde auf die Ergebnisse der Diplomarbeit von Jonas Deurmeier zurückgegriffen [133], insbesondere um die Vergleichbarkeit mit früheren Experimenten zu gewährleisten.

Für die Optimierung der Abscheidebedingungen sowie für die chemische und optoelektronische Charakterisierung der Schichten wurde eine Abscheidezeit von

⁶ Kurt J. Lesker Company, EJTCUXX502A2, 2,00" × 0,125"

Tabelle 5.2.: *Depositionsbedingungen für die Cu₂O-Abscheidung. Aufgeführt sind die Substrattemperatur während der Abscheidung T_{Sub} , die am Magnetron anliegende Leistung $P_{\text{Magnetron}}$, der Abstand von Quelle zu Substrat a , der Prozessdruck p sowie der prozentuale Sauerstoffanteil im Prozessgas.*

$T_{\text{Sub}} / ^\circ\text{C}$	p / Pa	Anteil $\text{O}_2 / \%$	$P_{\text{Magnetron}} / \text{W}$	a / mm	$t_{\text{Dep}} / \text{min}$
RT - 300	5	3 - 5	25	90	60 - 180

$t_{\text{Dep}} = 1 \text{ h}$ gewählt, was einer Schichtdicke von $d \approx 450 \text{ nm}$ entspricht. Die Prozessierung von Solarzellen erforderte dickere Schichten und dementsprechend längere Abscheidedauern.

Die Substrattemperatur während der Abscheidung wurde in einem Bereich von Raumtemperatur bis $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ variiert. Höhere Temperaturen führten zu einem stark inhomogenen Wachstum der Schichten, weshalb die verwendeten Substrattemperaturen auf diesen Bereich beschränkt wurden.

Analog zur den Experimenten mit Cu₂S konnte auch bei Cu₂O eine Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften durch einen zusätzlichen Heizschritt festgestellt werden. Neben der Herstellung von Schichten bei hohen Substrattemperaturen wurden daher auch Proben bei Raumtemperatur abgeschieden und thermisch nachbehandelt. Hierfür wurde das Substrat nach der Abscheidung direkt in der Probenheizung der Oxid I-Kammer geheizt. Um eine Reduktion der Probenoberfläche zu verhindern, wurde der Heizschritt in sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt. Der Prozessdruck dabei betrug analog zur Abscheidung $p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, der Sauerstoffanteil im Prozessgas typischerweise 5 %. Die Heizdauer betrug jeweils 60 min inklusive Aufheizen bei konstanter Heizleistung. Als Zieltemperatur wurde $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ gewählt um die Vergleichbarkeit zu den bei hohen Temperaturen deponierten Schichten zu gewährleisten. Nach dem Heizen wurde bis zum vollständigen Abkühlen der Probe der Gasfluss aufrecht erhalten, um weiterhin eine Reduktion der Oberfläche zu verhindern.

Bei der Charakterisierung der Cu₂O-Schichten stellte sich heraus, dass die Schichteigenschaften bereits für geringfügige Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks stark variieren. Aus diesem Grund mussten die Abscheidebedingungen zu mehreren Zeitpunkten erneut optimiert werden. Während die ersten Schichten in der Sputterkammer Oxid II hergestellt wurden, folgte bereits nach wenigen Monaten ein Umzug der Experimente in die Sputterkammer Oxid I. Durch eine leicht veränderte Geometrie der Gaseinlässe an der Kammer musste hier entsprechend der Sauerstoffanteil angepasst werden. Auch weitere Umbauten an der Kammer, wie beispielsweise der Einsatz einer Cu-Rückplatte unter dem verwendeten Target, erforderten eine Rekalibrierung der Depositionsparameter. Somit sind nicht alle aufgeführten Sauerstoffanteile absolut vergleichbar. Dies

wird an den jeweiligen Stellen in der Auswertung besonders kenntlich gemacht.

5.2.3 Zinkoxid

Die Zinkoxid-Schichten wurden, sofern nicht anders angegeben, ebenfalls am DAISY-MAT hergestellt. Die Abscheidung erfolgte mittels RF-Sputtern, wobei ein ZnO Target⁷ mit 99,99%iger Reinheit zum Einsatz kam. Als Abstand zwischen Target und Substrat wurde $a = 9$ cm gewählt. Der Prozessdruck betrug $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar, der gesamte Gasfluss 10 sccm. Die Substrattemperatur sowie der Sauerstoffpartialdruck wurden den gewünschten Schichteigenschaften entsprechend angepasst.

Bei der Sputter-Deposition von ZnO ist es möglich, durch geeignete Wahl dieser Parameter gezielt Einfluss auf die elektrischen sowie chemischen Eigenschaften der Schichten zu nehmen [44]. So führt eine Abscheidung bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffanteil im Prozessgas von 3% zu schwach dotierten Schichten geringer Leitfähigkeit, während hohe Substrattemperaturen von $T_{\text{Sub}} = 300$ °C unabhängig vom Sauerstoffanteil eine erhöhte n-Dotierung bedingen [44, 134]. Unabhängig von der Substrattemperatur bewegt sich die Depositionsrates bei den genannten Bedingungen in einem Bereich von $R \approx 0,4$ Å/s.

5.2.4 Cadmiumsulfid

Die in dieser Arbeit verwendeten CdS-Schichten wurden ausnahmslos am DAISY-SOL [25] hergestellt. Hierbei gilt anzumerken, dass für den Transfer zwischen den integrierten Systemen DAISY-MAT sowie DAISY-SOL jeweils die Vakuumbedingung gebrochen werden musste. Typischerweise wurden die Schichten auf SnO₂:F-beschichteten Glassubstraten⁸ abgeschieden. Die Abscheidung des CdS erfolgte mittels RF-Magnetron Kathodenzerstäubung. Als Target wurde CdS mit einer Reinheit von 99,99%⁹ verwendet. Als Prozessgas wurde reines Argon verwendet. Der Kammerdruck während der Abscheidung betrug $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar, der Abstand zwischen Target und Substrat $a = 7,5$ cm. Für die Herstellung von Superstratzellen, sowie als Substrat für das CdS/Cu₂S-Grenzflächenexperiment wurde während der Abscheidung eine Substrattemperatur von 300 °C eingestellt. Für die Prozessierung von Substratzellen wurden die Schichten bei Raumtemperatur abgeschieden, um ein Aufheizen der Solarzelle zu vermeiden.

⁷ FA EVOCHEM Advanced Materials GmbH, C110311-0301

⁸ FA Pilkington Group Limited, TEC 15

⁹ FA Testbourne

Die oben genannten Abscheidebedingungen wurden in vorangehenden Arbeiten zur CdTe-Solarzellen-Forschung eruiert [126].

5.3 Herstellung von Solarzellen

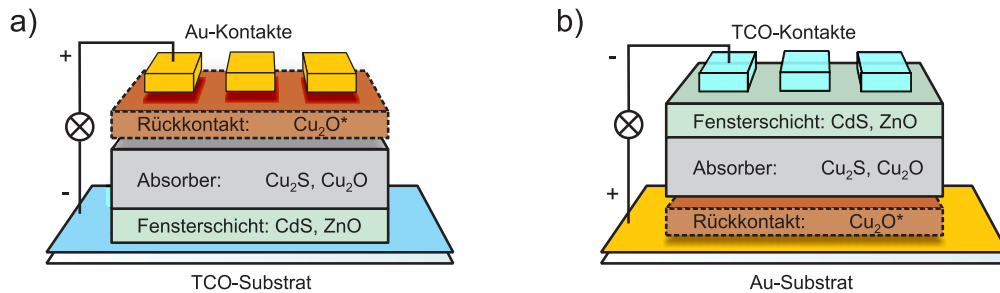


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung zum Aufbau der Solarzellen: a) Superstrat-Konfiguration. b) Substrat-Konfiguration. *Die Implementation der zusätzlichen Cu₂O-Schicht am Rückkontakt wurde nicht für alle Zellen vorgenommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl Cu₂S- als auch Cu₂O- als alternatives Absorbermaterial untersucht. Diesbezüglich wurden Solarzellen verschiedener Materialkombinationen und Strukturen hergestellt.

Der folgende Abschnitt befasst sich grundlegend mit der Herstellung dieser Solarzellen, wobei zwischen Zellen in Superstrat- und Substrat-Konfiguration unterschieden wird. Eine schematische Darstellung dieser verschiedenen Zell-Konfigurationen ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Für proben-spezifische Details in der Präparation, wie Materialauswahl und Schichtdicken, sei an dieser Stelle auf die jeweiligen Abschnitte 6.3 und 7.3 verwiesen.

5.3.1 Herstellung von Superstrat-Zellen

Die Grundlage der Zellen bildet ein TCO-Substrat auf das anschließend eine n-leitende Fensterschicht abgeschieden wurde. Für Zellen mit CdS-Fensterschicht erfolgte dieser Herstellungsschritt am DAISY-SOL, wo CdS-Schichten auf FTO-Substraten vorbereitet (vgl. Abschnitt 5.2.4) und anschließend in das DAISY-MAT transferiert wurden. Für Zellen mit ZnO-Fensterschicht fand dieser Depositionsschritt in-situ am DAISY-MAT statt (vgl. Abschnitt 5.2.3).

Im Anschluss wurde, ebenfalls am DAISY-MAT, wahlweise eine Cu₂S- bzw. Cu₂O-Absorberschicht abgeschieden. Für einige Cu₂S-Solarzellen wurde zusätzlich ein Cu₂O-Rückkontakt implementiert. Die Deposition der Au-Kontakte fand ex-situ

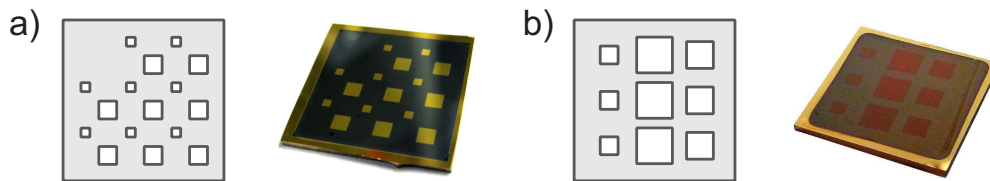


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung zur Strukturierung der Solarzellen: a) Schattenmaske zur Rückkontakt-Deposition für Zellen in Superstratkonfiguration. Zellgrößen: $1 \times 1 \text{ mm}^2$ sowie $2 \times 2 \text{ mm}^2$. b) Schattenmaske zur Frontkontakt-Deposition für Zellen in Substratkonfiguration. Zellgrößen: $2 \times 2 \text{ mm}^2$, $4 \times 4 \text{ mm}^2$ sowie $3 \times 3 \text{ mm}^2$.

statt. Hierfür wurde ein kommerzieller Sputter-Coater¹⁰ verwendet. Die Schichtdicke der Au-Kontakte beträgt für alle Superstrat-Zellen $d \approx 100 \text{ nm}$.

Die Strukturierung der einzelnen Zellen auf dem Substrat erfolgte dabei mit Hilfe einer Schattenmaske¹¹. Hierdurch wurden jeweils 8 Zellen der Flächen $1 \times 1 \text{ mm}^2$ sowie $2 \times 2 \text{ mm}^2$ erzeugt (vgl. Abbildung 5.2 a)). Durch die geringen Abmessungen der Schattenmaske ($18 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$) verglichen mit denen des Substrats ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) wird auch der Rand des TCO-Substrats mit Gold beschichtet. Dieser Rahmen bildet später den Frontkontakt der Probe.

Eine mechanische Strukturierung der einzelnen Zellen durch Abkratzen eines großflächig abgeschiedenen Goldkontakts führte wiederholt zu Kurzschlüssen und stellte somit keine praktikable Alternative dar.

5.3.2 Herstellung von Substrat-Zellen

Die Herstellung von Solarzellen in Substrat-Konfiguration erfolgte auf Glassubstraten mit Goldbeschichtung. Als Haftvermittler diente eine 20 nm dicke Chrom-Schicht. Anschließend erfolgte die Deposition der Gold-Schicht mit einer Schichtdicke von $d \approx 400 \text{ nm}$. Die Abscheidungen wurden jeweils mit einem Sputter-Coater¹⁰ vorgenommen.

Auf diese Substrate wurden am DAISY-MAT der optionale Cu_2O -Rückkontakt sowie die Absorberschicht (Cu_2S beziehungsweise Cu_2O) abgeschieden. Bei den Zellen mit ZnO -Fensterschicht wurde diese ebenfalls am DAISY-MAT hergestellt. Die Deposition der CdS -Fensterschicht geschah am DAISY-SOL (vgl. Abschnitt 5.2.4).

Nach der Abscheidung der Fensterschicht wurden die Proben ausgeschleust und eine Schattenmaske wurde aufgebracht. Diese sorgt bei der Deposition des TCO-Frontkontaktes für die Strukturierung der Solarzellen. Da durch die Kontaktie-

¹⁰ Typ: Q300T D, FA: Quorum Technologies

¹¹ Edelstahl, Dicke: $250 \mu\text{m}$, FA: CADiLAC Laser GmbH

rung der Zellen bei der Charakterisierung unter Beleuchtung immer ein Teil der Fläche abgeschattet wird, wurde die Zellengröße größer gewählt als bei der Herstellung von Superstrat-Zellen, um den Messfehler zu minimieren. So finden auf jedem Substrat jeweils drei Zellen der Größen $2 \times 2 \text{ mm}^2$, $4 \times 4 \text{ mm}^2$ sowie $3 \times 3 \text{ mm}^2$ Platz. Eine Darstellung des Schattenmaske sowie der resultierenden Strukturierung ist in Abbildung 5.2 b) gegeben.

Die Abscheidung der TCO-Kontakte erfolgte in der Sputterkammer des DAISY-SOL. Zum Einsatz kamen AZO- oder ITO-Kontakte. Die Abscheidung erfolgte dabei jeweils bei Raumtemperatur um eine Degradation der Solarzelle zu vermeiden. Der Prozessdruck betrug jeweils $p = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Die Abscheidung erfolgte dabei mittels RF-Magnetron Kathodenzerstäubung in reiner Argon-Atmosphäre.

Definition der Zellfläche und Einfluss auf die Kurzschlussstromdichte

Für die meisten Zellen ist die Diffusionslänge der Absorberschicht ausreichend klein, um einen Beitrag der nicht kontaktierten Fläche zum Photostrom auszuschließen. Bei einigen Zellen kann jedoch systematisch eine Diskrepanz zwischen den Kurzschlussstromdichten verschieden großer Einzelzellen beobachtet werden, insbesondere für Zellen, die einer thermischen Nachbehandlung bei hoher Temperatur unterzogen wurden.

Hier tragen in der IU-Messung, mehr Photonen zum Photostrom bei als durch die Kontaktfläche angenommen wird, was zur Messung von zu hohen Kurzschlussstromdichten führt.

Um den Einfluss dieses systematischen Messfehlers zu minimieren werden bei der Diskussion der IU-Kennlinien (vgl. Abschnitt 6.3) jeweils die Kenndaten der größten verfügbaren Einzelzellen diskutiert, selbst wenn diese vereinzelt schlechtere Effizienzen aufweisen.

Teil III

Ergebnisse und Diskussion



6 Kupfer(I)Sulfid als alternatives Absorbermaterial

Das nachfolgende Kapitel befasst sich mit der physikalischen Gasphasenabscheidung dünner Cu_2S -Schichten und deren Einsatz als alternativem Absorbermaterial in Dünnschichtsolarzellen.

Einführend wird zunächst die Herstellung der Cu_2S -Schichten beschrieben, wobei das Hauptaugenmerk auf der Optimierung der Depositionsparameter liegt. Hierfür wurden die hergestellten Schichten hinsichtlich ihrer chemischen, optoelektronischen und morphologischen Eigenschaften charakterisiert. In einem weiteren Kapitel werden Überlegungen zu möglichen Solarzellen-Strukturen angestellt. Diesbezüglich wurden in-situ Grenzflächenexperimente durchgeführt, die zu einem besseren Verständnis der Funktionsweise dieser Zellen führen sollen. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Schichtabscheidung und der Grenzflächeneigenschaften wurden Solarzellen mit unterschiedlichen Device-Strukturen hergestellt und charakterisiert. Neben Zellen in der konventionellen $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Struktur wurden auch Zellen anderen Aufbaus hergestellt.

6.1 Präparation und Charakterisierung dünner Cu_2S -Schichten

Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Cu_2S -Schichten erfolgte mittels thermischem Verdampfen in der in Kapitel 4.2 beschriebenen PVD-Kammer. Die entsprechenden experimentellen Details zur Abscheidung sind in Kapitel 5.2.1 näher ausgeführt.

Um das Potential von Cu_2S als alternativem Absorbermaterial zu untersuchen, galt es zunächst, den Herstellungsprozess zu optimieren. Dafür wurden mehrere Probenserien mit unterschiedlichen Prozessparametern hergestellt und charakterisiert. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die chemische Zusammensetzung sowie die morphologischen und optoelektronischen Eigenschaften der Cu_2S -Schichten gelegt.

In diesem Kapitel wird untersucht, inwiefern sich diese Eigenschaften durch geeignete Wahl der Abscheidebedingungen beeinflussen und gegebenenfalls optimieren lassen. Durch die Komplexität des Phasendiagramms von Kupfersulfid sowie die stark unterschiedlichen Dampfdrücke von Kupfer und Schwefel ist die Optimierung dieser Bedingungen unverzichtbar, um eine Herstellung phasenreinen Chalkosins zu gewährleisten (vgl. Kapitel 2.4.1).

Als Anhaltspunkt für die initialen Abscheideparameter wurde auf die Expertise aus vorangegangenen Experimenten in der Arbeitsgruppe zurückgegriffen [132, 135]. Aus diesen Arbeiten ist bekannt, dass es für die Herstellung von Cu_2S durch thermisches Verdampfen entweder einer sehr geringen Depositionsrate oder einer hohen Substrattemperatur von ca. 250°C bedarf. In beiden Fällen sorgt die Möglichkeit einer Reevaporation von Schwefel während der Abscheidung zur Ausbildung der gewünschten Stöchiometrie. Um zu klären, welche der beiden Methoden die für diese Arbeit zielführendere ist, wurden die Auswirkungen beider Parameter untersucht.

Untersuchungen zur Depositionsrate

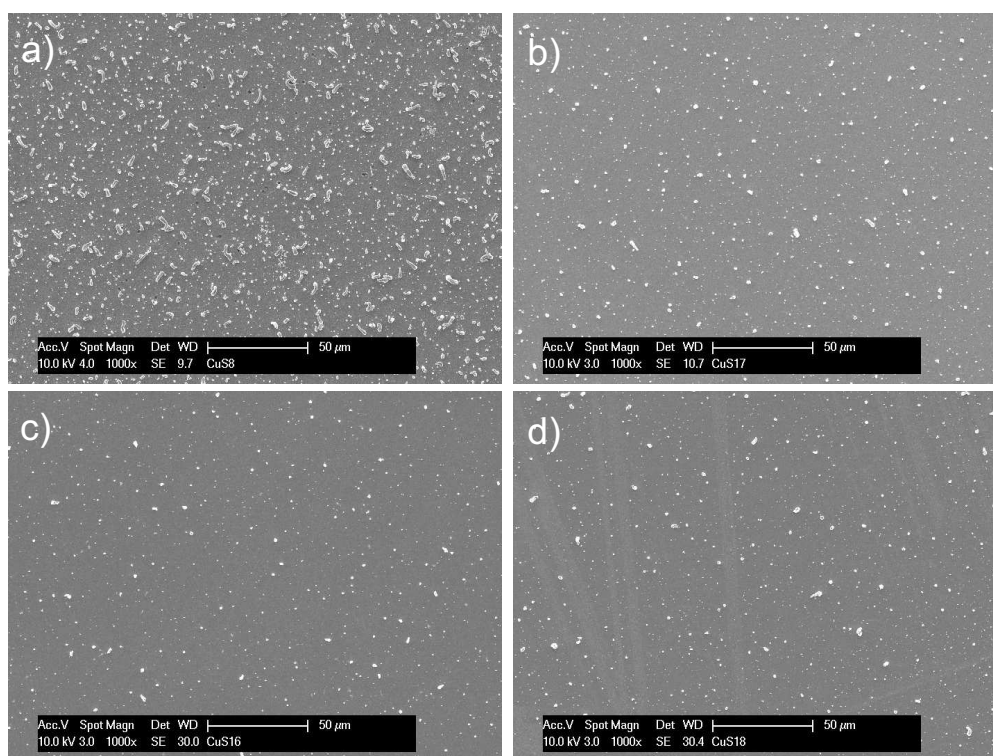


Abbildung 6.1.: Einfluss der Depositionsrate auf die Oberflächenbeschaffenheit von thermisch verdampften Cu_{2-x}S -Schichten. Die REM-Aufnahmen weisen eine 1000-fache Vergrößerung auf. Die Depositionsraten sind: a) $1,7 \text{ \AA/s}$, b) $0,8 \text{ \AA/s}$, c) $0,5 \text{ \AA/s}$, d) $0,3 \text{ \AA/s}$

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben hängt die Nukleation und Keimbildung bei der physikalischen Gasphasenabscheidung unter anderem von der Depositionsrate ab. So können sich im Laufe eines Abscheidungs Vorgangs je nach Abscheiderate und Substrattemperatur unterschiedliche Morphologien ausbilden. Des Weiteren ist bei der Deposition von Verbindungen ein Einfluss der Abscheiderate auf die chemische Zusammensetzung der Proben nicht auszuschließen. Zu Beginn der

Arbeit wurden daher Schichten bei verschiedenen Depositionsraten hergestellt, um diese Einflüsse zu untersuchen.

Da ein Aufheizen des Substrates durch die thermische Strahlung der Evaporationsquelle nicht vermieden werden kann, wurde dabei eine hohe Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} \approx 211^\circ\text{C}$ gewählt. So wurde sichergestellt, dass die Temperatur des Substrats zum Einen über die Dauer der gesamten Abscheidung sowie für die unterschiedlichen Tiegeltemperaturen als konstant angesehen werden kann und zum Anderen die beobachteten Effekte ausschließlich von der Variation der Rate bedingt werden. Die Quellentemperatur betrug für alle Abscheidungen $T_{\text{Quelle}} \approx 1135^\circ\text{C}$, wobei die Rate durch eine Variation des Abstandes zwischen Quelle und Substrat reguliert wurde. PES Messungen zeigten keine Korrelation zur Depositionsrate. Während die Lage des Valenzbandmaximums sowie der Rumpfniveau-Bindungsenergien von Kupfer sowie Schwefel für alle Schichten unverändert blieb, ergab auch die quantitative Auswertung der Daten stets ein atomares Verhältnis von Kupfer zu Schwefel von $\text{Cu/S} = 2 \pm 0,05$.

Untersuchungen der Morphologie mit Hilfe von REM-Aufnahmen zeigen hingegen ein verstärktes Wachstum von Kupfernadeln auf der Schichtoberfläche bei der Verwendung hoher Depositionsraten. Abbildung 6.1 zeigt REM-Aufnahmen von vier Cu_2S -Schichten, die bei unterschiedlichen Raten deponiert wurden. Für Depositionsraten von $R \geq 1,5 \text{ \AA/s}$ zeigt sich eine hohe Konzentration von Kupfernadeln auf der Probenoberfläche. Durch eine Reduktion der Rate auf $0,8 \text{ \AA/s}$ konnte das Nadelwachstum wirksam vermindert werden. Noch geringere Raten von $R \leq 0,5 \text{ \AA/s}$ führten jedoch zu keiner weiteren Reduktion des Nadelwachstums. Dies findet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Aperathitis et al. [63]. Hier wurde durch eine Reduktion der Abscheiderate von 2 \AA/s auf $0,2 \text{ \AA/s}$ das Nadelwachstum wirksam unterdrückt.

Es ist davon auszugehen, dass die beobachteten Kupferausscheidungen nachteilig für die Prozessierung von Solarzellen sind. So kann einerseits die erhöhte Rauigkeit der Oberfläche zu einem inhomogenen Schichtwachstum bei der Deposition weiterer Schichten führen, andererseits wird durch die Kupfernadeln die Ausbildung von Kurzschlüssen im Device begünstigt. Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf der Arbeit überwiegend Depositionen bei niedrigen Depositionsraten durchgeführt.

Einfluss der Substrattemperatur auf die Schichteigenschaften

Zur Optimierung der Cu_2S -Deposition wurde der Einfluss der Substrattemperatur während der Abscheidung auf die Schichteigenschaften untersucht. Hierzu wurde eine Probenserie mit unterschiedlichen Substrattemperaturen und gleichbleibend geringen Raten ($R \leq 0,5 \text{ \AA/s}$) abgeschieden (Proben **CuS66-CuS80**). Die Temperatur der Probenheizung wurde dabei in 50°C -Schritten

Tabelle 6.1.: Abscheidebedingungen einiger ausgewählter Cu_2S -Schichten für die Untersuchung des Einflusses der Prozess Temperatur auf die Schichteigenschaften. Ab Probe CuS99 wurde das in Abschnitt 4.2 beschriebene überarbeitete Kammerdesign verwendet.

Probe	Substrat	$T_{\text{Quelle}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Sub}}/^{\circ}\text{C}$	t_{Dep}/h	a/mm	d/nm
CuS80	Eagle XG	1135	RT (91)	2	100	270
CuS81	ITO	1135	RT (91)	2	100	270
CuS66	ITO	1135	98	2	100	380
CuS67	Eagle XG	1135	98	2	100	380
CuS70	Eagle XG	1135	130	2	100	350
CuS71	ITO	1135	130	2	100	350
CuS72	Eagle XG	1135	165	2	100	270
CuS73	ITO	1135	165	2	100	270
CuS74	ITO	1135	201	2	100	310
CuS75	Eagle XG	1135	201	2	100	310
CuS76	Eagle XG	1135	233	2	100	250
CuS77	ITO	1135	233	2	100	250
CuS78	Eagle XG	1135	263	2	100	280
CuS79	ITO	1135	263	2	100	280
CuS68	ITO	1135	RT (91) + 233*	2	100	410
CuS69	Eagle XG	1135	RT (91) + 233*	2	100	410
CuS99	ITO	1050	RT (75) + 290*	14	135	500
CuS100	Eagle XG	1050	RT (75) + 290*	14	135	500
CuS101	ITO	1050	RT (75) + 233*	14	135	420
CuS102	Eagle XG	1050	RT (75) + 233*	14	135	420
CuS103	ITO	1050	RT (75) + 165*	14	135	550
CuS104	Eagle XG	1050	RT (75) + 165*	14	135	550
CuS121	Eagle XG	1050	RT (75) + 290*	14	135	700
CuS123	Eagle XG	1050	RT (75)	12	135	430
CuS126	Eagle XG	1090	245	16	135	≈ 1500

bis auf $T_{\text{Heizung}} = 350^{\circ}\text{C}$ erhöht. Die niedrigste erreichbare Temperatur liegt hierbei bei $T_{\text{Heizung}} \approx 91^{\circ}\text{C}$ und ist bedingt durch die Erwärmung der Probenheizung bzw. des Substrates durch die thermische Strahlung der Evaporationsquelle. Die Schichten wurden auf Borosilikatglas mit und ohne ITO-Beschichtung abgeschieden. Die Schichten auf Glas wurden für die optoelektronische Charakterisierung benötigt, während die Schichten auf den leitfähigen TCO-Substraten für die qualitative XPS-Analyse sowie REM-Messungen verwendet wurden. Die Quelltemperatur betrug bei allen Schichten $T_{\text{Quelle}} \approx 1135^{\circ}\text{C}$, während der Abstand zwischen Quelle und Substrat auf $a = 100\text{ mm}$ eingestellt wurde.

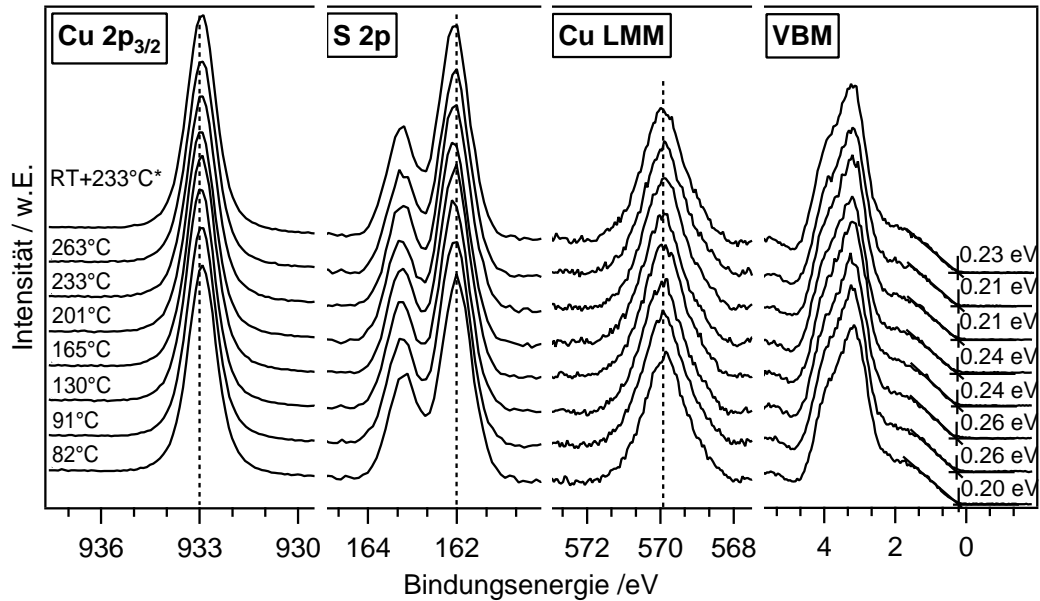


Abbildung 6.2.: Detailspektren dünner Cu_2S -Schichten auf ITO. Die Abscheidungen wurden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen durchgeführt.

Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, dass die Schichteigenschaften optimiert werden können, indem die Proben nach der Abscheidung unter Vakuumbedingungen geheizt werden. Dieser Effekt wurde ebenso für unterschiedliche Substrattemperaturen während des Heizschritts untersucht. Dabei sind die Substrattemperaturen während des Heizens an den jeweiligen Stellen zur besseren Unterscheidung mit einem „*“ gekennzeichnet. In Tabelle 6.1 sind die Abscheidungsparameter der einzelnen Schichten aufgeführt.

In den folgenden Abschnitten sollen die relevanten Eigenschaften der unterschiedlich prozessierten Schichten mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden untersucht, diskutiert und gegenübergestellt werden.

6.1.1 PES-Analyse

Zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur auf die chemischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten wurden PE-Spektren dünner Cu_2S -Schichten auf ITO-beschichteten Glassubstraten aufgenommen (siehe Abbildung 6.2). Aus den Detailspektren von $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{S } 2p$, Cu LMM sowie des Valenzbandes wurden die Bindungsenergien der Rumpfniveau-Emissionen, der Auger-Emission sowie des Valenzbandmaximums (VBM) ermittelt. Tabelle 6.2 zeigt eine Übersicht über die ermittelten Bindungsenergien. Die ermittelten Werte lie-

Tabelle 6.2.: Bindungsenergien der charakteristischen Photoemissionslinien von Cu_2S in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Probe	$T_{\text{Sub}}/^{\circ}\text{C}$	Cu $2p_{3/2}$ /eV	S $2p_{3/2}$ /eV	Cu LMM/eV	VBM/eV
CuS81	RT (91)	932,95	162,02	569,87	0,20
CuS66	98	932,97	162,06	569,91	0,26
CuS71	130	932,95	162,07	569,93	0,26
CuS73	165	932,97	162,06	569,91	0,24
CuS74	201	932,95	162,08	569,93	0,24
CuS77	233	932,95	162,06	569,90	0,21
CuS79	263	932,92	162,06	569,89	0,21
CuS69	RT (91) + 233*	932,95	162,08	569,90	0,23

gen nahe an den von anderen Gruppen berichteten Größen (vgl. Tabelle A.1) für Cu_2S . Es ist jedoch schwer, alleine anhand dieser Werte auf das Vorliegen von Cu_2S zu schließen.

So liegen die Bindungsenergien der Rumpfniveaus für Kupfer nahe den berichteten Werten für Cu_2S , Cu_2O sowie elementaren Kupfers. Das Vorliegen von Cu_2O kann anhand der Übersichtsspektren ausgeschlossen werden, die allesamt keine Anzeichen einer Sauerstoff-Emissionslinie zeigen. Für die Identifikation elementaren Kupfers ist die Cu LMM-Emissionslinie geeignet. Hier liegen die Bindungsenergien für Cu_2S und elementarem Kupfer weiter auseinander [136] (Cu LMM_{Cu}: 568 eV). Diesbezüglich ist das Auftreten eines Peaks bei 568 eV Bindungsenergie ein Indiz für das Vorliegen von Kupfereinschlüssen in der Schicht [137]. Für keine der gemessenen Auger-Emissionen konnte dieser Peak beobachtet werden. Somit lässt sich anhand der gegebenen Messdaten zunächst ein Vorliegen dieser Fremdphasen ausschließen.

Bemerkenswerterweise ist keine Korrelation zwischen der Substrattemperatur und der energetischen Lage der Emissionen zu verzeichnen. Im Rahmen der Messungenauigkeit ($\pm 0,1$ eV) sind die ermittelten Werte für alle Substrattemperaturen identisch.

Zusätzlich wurde für alle Proben das atomare Verhältnis von Kupfer zu Schwefel berechnet. Hierzu wurden die Cu $2p_{3/2}$ - sowie S $2p$ -Spektren vom Untergrund bereinigt und anschließend deren Flächenintegrale mit den jeweiligen Sensitivitätsfaktoren gewichtet (vgl. Kapitel 3.1). Eine Übersicht über die gewonnenen Werte für die Stöchiometrie ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Auch bei den Werten für das atomare Verhältnis konnten für die verschiedenen Substrattemperaturen und -typen nur geringfügige Unterschiede festgestellt werden. Auch der nachträgliche Heizschritt führt zu keiner definierten Änderung der Bindungsenergien bzw. Stöchiometrie.

Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass die PES eine sehr große Oberflächenempfindlichkeit besitzt. Das Messsignal wird dabei integral bis hin zu einer Informa-

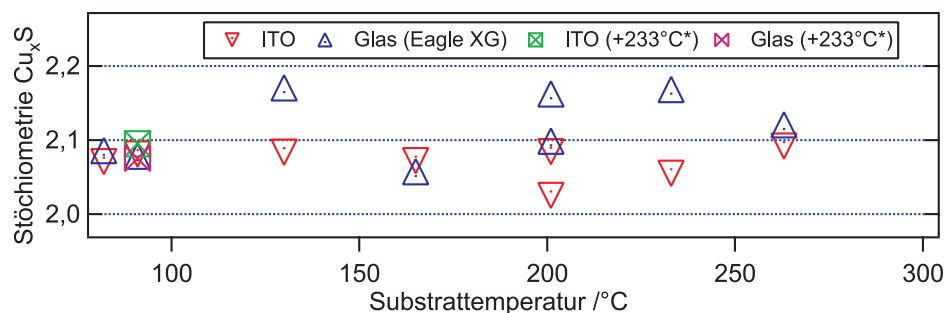


Abbildung 6.3.: Atomares Verhältnis von Kupfer zu Schwefel auf verschiedenen Substraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

tionstiefe von wenigen nm aufgenommen. Veränderungen der Volumeneigenschaften der Probe sind daher nur bedingt nachzuweisen.

Liegen Fremdphasen in größerer Konzentration vor, kann es neben einer Verschiebung der Bindungsenergien der Rumpfniveaus gegebenenfalls zu einer Verbreiterung der Emissionslinien kommen. Ein Anstieg der Halbwertsbreite konnte allerdings für keine der Proben festgestellt werden.

Letztlich muss davon ausgegangen werden, dass die Auflösung der dargestellten PE-Spektren nicht ausreicht um marginale Unterschiede der Komposition innerhalb der Schichten darzustellen. Zwar lassen die energetische Lage der Bindungsenergien sowie die quantitative Analyse der Spektren auf ein Vorliegen von Cu_2S schließen. Geringe Anteile von Fremdphasen (z.B. Cu , CuS , $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, etc.) können anhand der gewonnenen Daten allerdings nicht gänzlich ausgeschlossen werden. So können beispielsweise selbst die im vorangehenden Abschnitt (vgl. Kapitel 6.1) beschriebenen Kupfernadeln nur unzureichend über die quantitative XPS-Analyse nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurden zusätzliche Untersuchungen mit Hilfe weiterer Charakterisierungsmethoden getätigt.

6.1.2 XRD-Analyse

Für eine genauere Untersuchung der Zusammensetzung der Schichten wurde der Einfluss der Substrattemperatur mittels XRD untersucht. Dazu wurden die entsprechenden Schichten unterschiedlicher Substrattemperaturen auf Borosilikatglas verwendet. Desweiteren wurde auch der Einfluss des nachträglichen Heizschrittes untersucht. Hierfür wurden zwei weitere Schichten verwendet, welche bei Raumtemperatur ($T_{\text{Sub}} = 91^\circ\text{C}$, beziehungsweise $T_{\text{Sub}} = 75^\circ\text{C}$) abgeschieden und anschließend eine Stunde bei $T_{\text{Sub}} = 233^\circ\text{C}$ respektive $T_{\text{Sub}} = 263^\circ\text{C}$ geheizt wurden. Die Diffraktogramme in 2 Theta-Geometrie sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

Die Schichten weisen eine ausgeprägte Textur auf, die je nach Substrattempe-

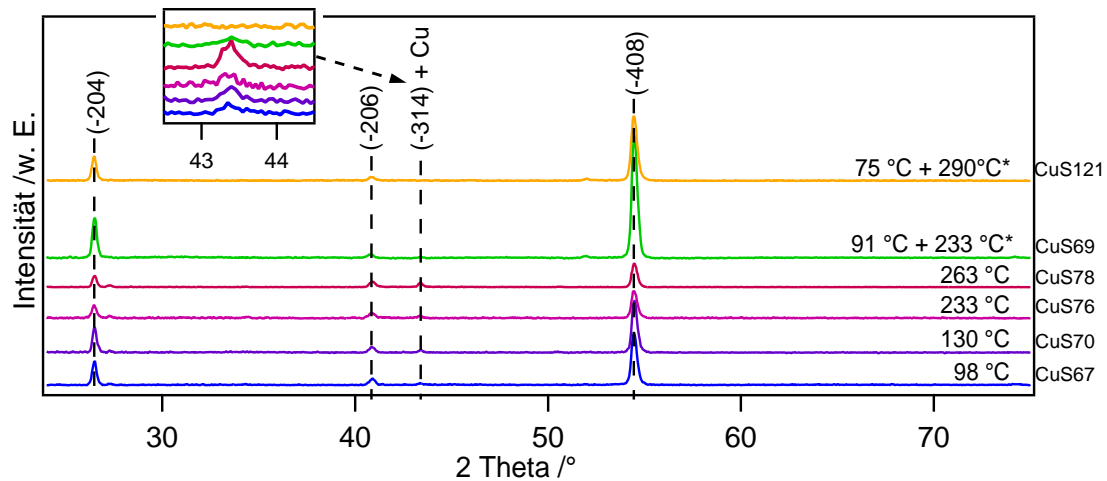


Abbildung 6.4.: Einfluss der Substrattemperatur auf die Kristallstruktur der Cu_{2-x}S -Schichten. Die Diffraktogramme wurden in 2 Theta-Geometrie aufgenommen. Der zusätzliche Heizschritt nach der Abscheidung ist mit „*“ gekennzeichnet.

ratur unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Besonders auffällig ist ein Anstieg der Intensität der Hauptreflexe bei $26,4^\circ$ sowie $54,4^\circ$ während des nachträglichen Heizschrittes. Dies deckt sich gut mit den Untersuchungen der Morphologie. REM-Aufnahmen der Schichten (siehe Abbildung 6.6) zeigen eine Erhöhung der mittleren Korngröße während des nachträglichen Heizschrittes, wobei die Körner vornehmlich entlang der Substratebene orientiert sind. Dies führt zu einer erhöhten Intensität der Reflexe in der 2 Theta-Geometrie.

Bei $43,4^\circ$ befindet sich der (111)-Reflex elementaren Kupfers. Dieser gewinnt mit zunehmender Substrattemperatur an Intensität. Ein nachträgliches Heizen der Schicht erhöht zwar die Textur, nicht aber den Anteil elementaren Kupfers. Dies findet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der optoelektronischen Charakterisierung der Schichten (vgl. Abschnitte 6.1.4, 6.1.5). Besonders vielversprechend für die Abscheidung phasenreiner Cu_2S -Schichten scheint daher die Abscheidung bei niedrigen Substrattemperaturen gefolgt von einem nachträglichen Heizschritt. Durch die Vergrößerung des Abstands zwischen Quelle und Substrat im Rahmen des Kammerumbaus (vgl. Kapitel 4.2) waren sowohl niedrigere Substrattemperaturen als auch geringere Raten bei der Abscheidung möglich. Bereits die Messung in 2 Theta-Geometrie zeigt, dass dies zu einer weiteren Reduktion des Anteils elementaren Kupfers führt (CuS121).

Für eine detailliertere Untersuchung der Zusammensetzung dieser Schichten wurden Messungen unter streifendem Einfall durchgeführt. Diese Methode eignet sich besser zur Phasenanalyse in dünnen Schichten. Einerseits wird durch den flachen Einfallswinkel die Oberflächensensitivität erhöht, andererseits eine Intensitätsüberhöhung für Kristallstrukturen vermieden, die parallel zum Substrat orientiert sind.

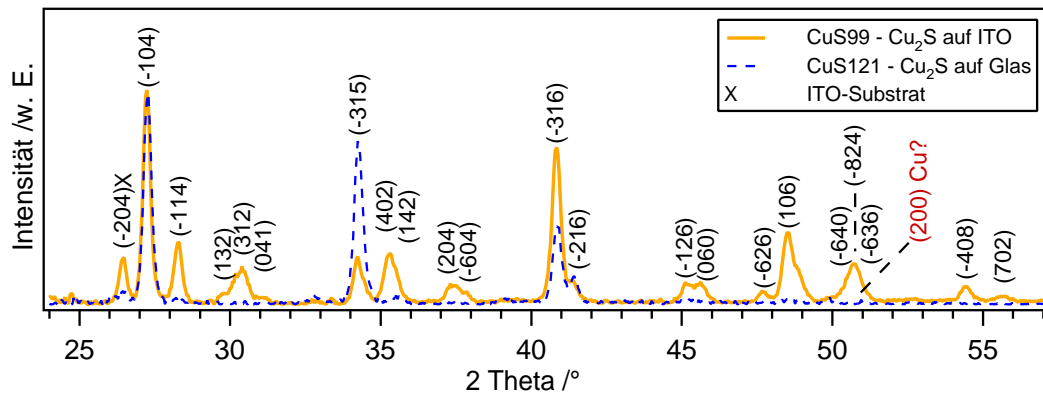


Abbildung 6.5.: XRD-Messung an Cu_2S -Schichten auf ITO (**CuS99**) bzw. Glas (**CuS121**) unter streifendem Einfall. Die charakteristischen Reflexe des Substrats sind mit „X“ gekennzeichnet.

Abbildung 6.5 zeigt die Diffraktogramme zweier Cu_2S -Schichten auf Glas sowie ITO mit einem Einfallswinkel von $\alpha = 5^\circ$. Die entsprechenden Schichten wurden bei Raumtemperatur ($T_{\text{Sub}} = 75^\circ\text{C}$) abgeschieden und anschließend eine Stunde bei $T_{\text{Sub}} = 290^\circ\text{C}$ geheizt. Zur Identifikation der Reflexe wurden entsprechende Literaturwerte verwendet [138, 139]. Sämtliche Reflexe konnten monoklinem Cu_2S bzw. Tief-Chalkosin zugeordnet werden. Das Vorliegen weiterer Phasen in geringer Konzentration ist allerdings nicht gänzlich auszuschließen. Zum Einen ist die Auflösung des Diffraktometers begrenzt, zum Anderen erschwert eine mögliche Überlagerung verschiedener Reflexe die Auswertung erheblich. So beispielsweise bei einem Winkel von $\theta = 54,6^\circ$. An dieser Stelle finden sich mehrere charakteristische Reflexe des Tief-Chalkosins [138]. Gleichzeitig befindet sich dort auch der (200)-Reflex elementaren Kupfers [139]. Das Vorliegen elementaren Kupfers für diese Proben ist jedoch unwahrscheinlich, da auch unter veränderten Einfallswinkeln keine weiteren Cu-Reflexe gemessen werden konnten.

6.1.3 Untersuchung der Morphologie mittels REM

Neben dem Einfluss der Substrattemperatur auf die chemische Komposition der Schichten waren auch eventuelle Veränderungen der Morphologie von Interesse. Hierzu wurden hochauflösende REM-Aufnahmen angefertigt (siehe Abbildung 6.6). Um eine Aufladung der Probenoberfläche zu vermeiden, wurden die Messungen an dünnen Cu_2S -Schichten auf ITO-Substraten durchgeführt. Neben der Größe und Form der Kristallite wurden die Schichten auch auf Inhomogenitäten wie Risse oder Pinholes untersucht. Zunächst fällt auf, dass mit steigender Substrattemperatur auch die Korngröße zunimmt, bis sich diese in der Größenord-

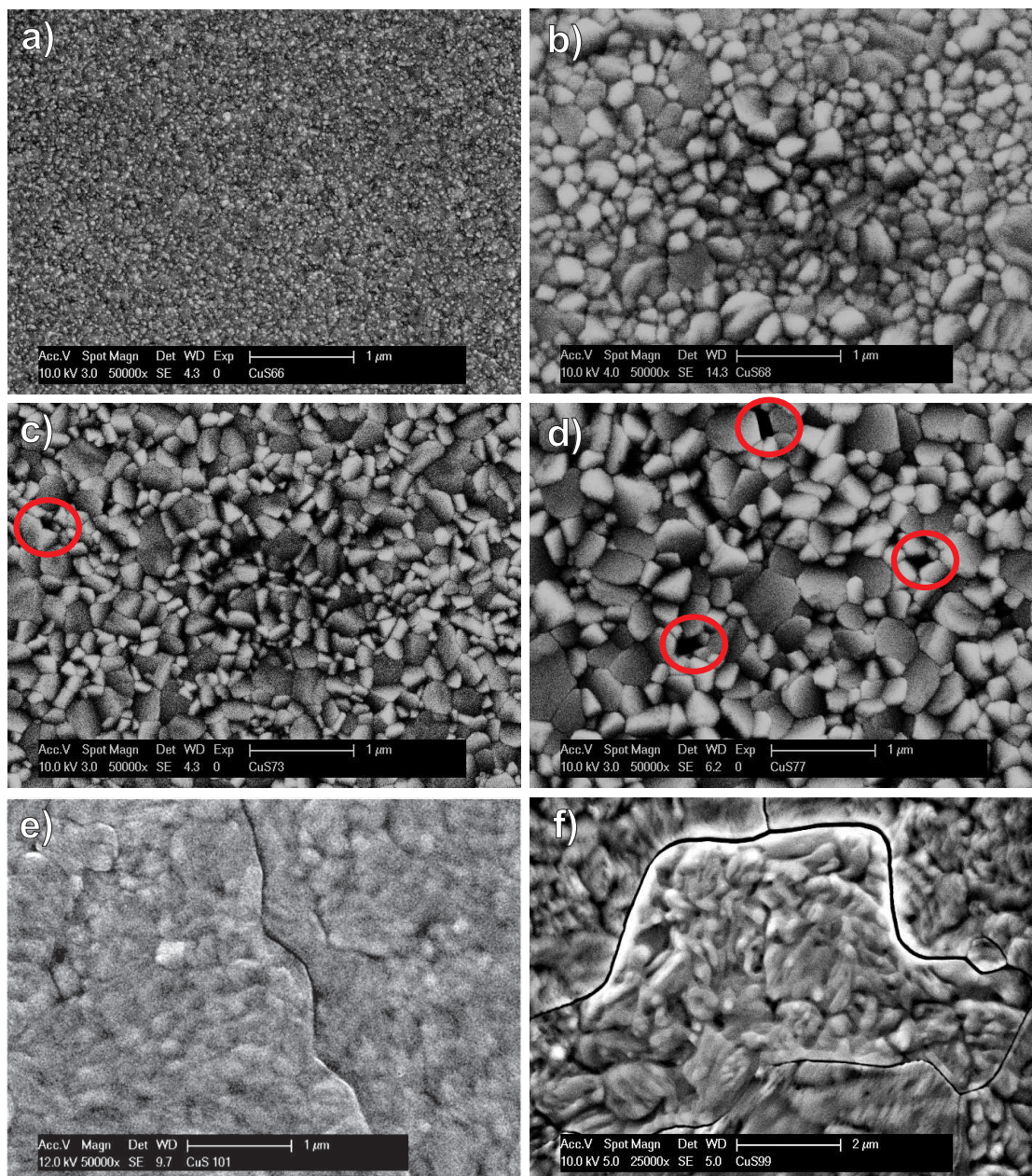


Abbildung 6.6.: Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie der Cu_{2-x}S -Schichten. Die Substrattemperaturen während der jeweiligen Abscheidung betrugen: a) 91 °C, b) 91 °C Deposition + 1h Heizen bei 233 °C, c) 165 °C, d) 233 °C e) 75 °C Deposition + 1 h Heizen bei 233 °C, f) 75 °C Deposition + 1 h Heizen bei 290 °C

nung der Schichtdicke befindet. Jedoch wachsen die Schichten auch zunehmend inhomogener und weisen vermehrt Löcher auf. Bei der bei 91 °C abgeschiedenen Schicht ist das Gefüge homogener, allerdings ist die Korngröße hier um ein Vielfaches geringer. Um größtmögliche Körner bei dichtem Schichtwachstum zu erreichen, wurde eine bei 91 °C abgeschiedene Probe anschließend an die Depo-

sition für eine Stunde bei 233 °C geheizt. Es zeigt sich, dass die Korngröße durch diesen Heizschritt signifikant gesteigert werden kann. Gleichzeitig ist die Orientierung der Kristallite gleichmäßiger.

Außerdem ist bei den nachträglich geheizten Schichten die Ausbildung von Rissen zu beobachten. In der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen ist dies besonders kritisch, da Risse sowie Pinholes die Ausbildung von Kurzschlüssen bei der Deposition weiterer Schichten begünstigen. Desweiteren können derartige Inhomogenitäten das Wachstum weiterer Schichten auf dem Substrat stören.

Die Risse konnten an allen Schichten beobachtet werden, die bei 233 °C, respektive 290 °C geheizt wurden. Dies lässt sich auf mechanische Spannungen im Material zurückführen.

Chalkosin vollzieht bei einer Temperatur von 103 °C einen Phasenübergang von monoklinem Tief-Chalkosin zu hexagonalem Hoch-Chalkosin [140]. Der daraus resultierende hohe thermische Ausdehnungskoeffizient für Tief-Chalkosin von $\alpha = 206 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [43] führt zu starken mechanischen Beanspruchungen während des Aufheizens und Abkühlens, was die Ausbildung von Rissen und strukturellen Defekten in der Schicht zur Folge hat.

Abbildung 6.6 (Aufnahmen e) und f)) zeigt die Rissbildung exemplarisch für zwei verschiedene Heiztemperaturen. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 233 °C beziehungsweise 290 °C geheizt. Die Temperatur wurde dabei innerhalb von 30 min auf den Sollwert erhöht und im Anschluss an den Heizschritt innerhalb von 30 min heruntergeregelt. Bemerkenswert ist eine deutliche Zunahme an Rissen für die höhere Heiztemperatur. Dies kann einerseits auf die höhere Heiztemperatur und der damit verbundenen größeren thermischen Ausdehnung der Schicht andererseits auf die leicht erhöhte Aufheizrate zurückzuführen sein.

6.1.4 Elektrische Charakterisierung

Für den Einsatz in Solarzellen sind die elektrischen Eigenschaften eines Materials von besonderem Interesse. Für die Verwendung als Absorbermaterial sind dabei ein geringer elektrischer Schichtwiderstand sowie eine hohe Diffusionslänge vorteilhaft.

Die Leitfähigkeit der Proben konnte sowohl mit der 4-Spitzen Methode als auch im Hall-Aufbau mit Hilfe der Van-der-Pauw-Messmethode bestimmt werden. Die Bestimmung der Diffusionslänge L ist ungleich aufwändiger. Sie lässt sich nach Kenntnis von Ladungsträgerlebensdauer t und Mobilität μ nach folgender Gleichung bestimmen:

$$L = \sqrt{\mu \frac{kT}{e} t}. \quad (6.1)$$

Während mangels technischer Möglichkeiten für die Ladungsträgerlebensdauer keine Messdaten vorliegen, gibt die Hall-Messung Aufschluss über die Ladungsträgermobilität in der Schicht.

Leitfähigkeitsmessung nach der 4-Spitzen Methode

Zunächst wurde die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit der Substrattemperatur bei der Abscheidung untersucht. Hierfür wurde die in Abschnitt 3.4 beschriebene 4-Spitzen Methode angewandt. Untersucht wurden dünne Cu_2S -Schichten auf Glas, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen deponiert wurden (Probenserie **CuS66-CuS80**). Die Abscheideparameter der Proben sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Bei der Auftragung von σ über die Substrattemperatur wird deutlich, dass die spezifische Leitfähigkeit mit zunehmender Prozesstemperatur steigt.

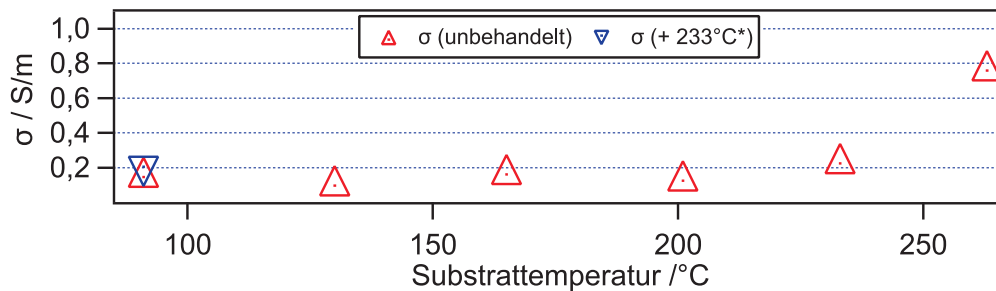


Abbildung 6.7.: Einfluss der Substrattemperatur auf die spezifische Leitfähigkeit σ bei der Cu_2S -Abscheidung.

Durch die Deposition bei höheren Substrattemperaturen werden größere Körner ausgebildet. Da jede Korngrenze als mögliches Streuzentrum angesehen werden kann, führt eine Erhöhung der mittleren Korngröße unmittelbar zu einem verringerten Schichtwiderstand. Durch nachträgliches Heizen der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht kann hingegen, trotz einer deutlichen Veränderung der Morphologie, keine Reduktion des elektrischen Widerstands erreicht werden. Dies kann allerdings auch durch die in Abschnitt 6.1.3 diskutierte Rissbildung bedingt sein, für welche wiederum eine Reduktion der Leitfähigkeit der Schicht zu erwarten wäre.

Die höchste spezifische Leitfähigkeit konnte für die bei 263°C deponierte Schicht bestimmt werden. Hier ist jedoch der erhöhte Anteil elementaren Kupfers zu berücksichtigen, wie er in der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen wurde.

Zusätzlich zur 4-Punkt Messung wurden Messungen in einem Hall-Aufbau durchgeführt. Details zur Messmethode sind in Kapitel 3.4 beschrieben. Durch die hohe Auslastung des Geräts konnten jedoch nur wenige ausgewählte Proben charakterisiert werden. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in der Van-der-Pauw-Geometrie durchgeführt.

Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Für die Bestimmung von Ladungsträgerdichte n sowie Mobilität μ mussten die Proben ein Mindestmaß an Leitfähigkeit aufweisen. Aufgrund der geringen Schichtdicke, respektive der schlechten Leitfähigkeit der Proben CuS67, CuS78 sowie CuS126 war an diesen keine Hall-Messung möglich. Hier sind entsprechend nur die Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ dargestellt. Trotz der höheren Leitfähigkeit der Probe CuS78 befand sich die Mobilität unterhalb des messbaren Bereichs. Hier ist davon auszugehen, dass die hohe Leitfähigkeit einerseits durch einen hohen Anteil elementaren Kupfers bedingt ist, andererseits Streuung an diesen Defekten zu einer Reduktion der Mobilität führt. Gleiches gilt für die Probe CuS126.

Für die Schichten CuS123 sowie CuS121 war eine Bestimmung von Ladungsträgerdichte sowie Mobilität möglich. Hier zeigt sich, wie die optimierten Abscheidebedingungen zu einem geringeren Anteil an Fremdphasen und somit zu einer erhöhten Ladungsträgerbeweglichkeit führen. Auffällig ist die Zunahme der Ladungsträgerdichte um mehrere Größenordnungen durch den nachträglichen Heizschritt. Obwohl die Zunahme der Ladungsträgerdichte auf die Bildung zusätzlicher Kupfer-Leerstellen schließen lässt, konnte keine Korrelation zur Lage des Valenzbandmaximums aus XPS-Messungen festgestellt werden. Hier spielt daher vielmehr die Bildung reinen Chalkosins und die Ausheilung von Volumendefekten eine Rolle.

Eine geringe Erhöhung der Mobilität durch den Heizschritt konnte ebenfalls festgestellt werden. Hier könnte die verminderte Streuung an Punktdefekten, in Form von Kupfereinschlüssen, sowie an Korngrenzen eine Rolle spielen. Die ermittelten Mobilitäten von $\mu = 6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beziehungsweise $\mu = 7,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sowie Ladungsträgerkonzentrationen finden sich in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur und sind vergleichbar mit den durch andere Herstellungsmethoden erzielten Ergebnissen für bei Raumtemperatur hergestellte Schichten [141–143].

Tabelle 6.3.: Ergebnisse der Hall-Messung an dünnen Cu_2S -Schichten auf Glas. Dargestellt sind die Temperaturen von Quelle T_{Quelle} und Substrat T_{Sub} bei der Abscheidung, die Leitfähigkeit σ , die Ladungsträgerkonzentration n sowie die Mobilität μ .

Probe	Substrat	$T_{\text{Quelle}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Sub}}/^{\circ}\text{C}$	$\sigma/\text{S/cm}$	$n/\text{1/cm}^3$	$\mu/\text{cm}^2/\text{Vs}$
CuS67	Eagle XG	1135	98	$6,7 \times 10^{-3}$	-	-
CuS126	Eagle XG	1090	245	$3,3 \times 10^{-3}$	-	-
CuS78	Eagle XG	1135	263	$9,9 \times 10^{-3}$	-	-
CuS123	Eagle XG	1050	RT (75)	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{15}$	6
CuS121	Eagle XG	1050	RT (75) + 290*	$1,8 \times 10^1$	$1,4 \times 10^{19}$	7,7

6.1.5 Optische Charakterisierung

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen wurden an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg durchgeführt. Einerseits wurden Transmissionsmessungen zur Bestimmung der optischen Bandlücke durchgeführt. Andererseits wurden an ausgewählten Proben Messungen der Photolumineszenz vorgenommen, um die Eignung als Absorbermaterial in Solarzellen zu untersuchen.

Transmission

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurde die wellenlängenabhängige Transmission von dünnen Cu_2S -Schichten auf Glas bestimmt. Die Messungen wurden an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mit Hilfe eines Varian Cary 5E UV-VIS-NIR Zweistrahl-Spektrometers mit einer spektralen Auflösung von 1 nm durchgeführt. Der spektrale Bereich betrug dabei 300 nm-2500 nm. Die Transmission des Substrats konnte jeweils durch Messen einer Referenzprobe herausgerechnet werden.

Anhand der gewonnenen Transmissionsdaten T berechnet sich der Absorptionskoeffizient α unter Berücksichtigung der Schichtdicke d und Vernachlässigung der Reflexion nach

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d}. \quad (6.2)$$

Abbildung 6.8 zeigt den spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten für einige ausgewählte Proben. Über weite Bereiche des Spektrums ist die Stärke der Absorption identisch. Besonders auffällig sind die starken Interferenzen bei niedrigen Photonenenergien.

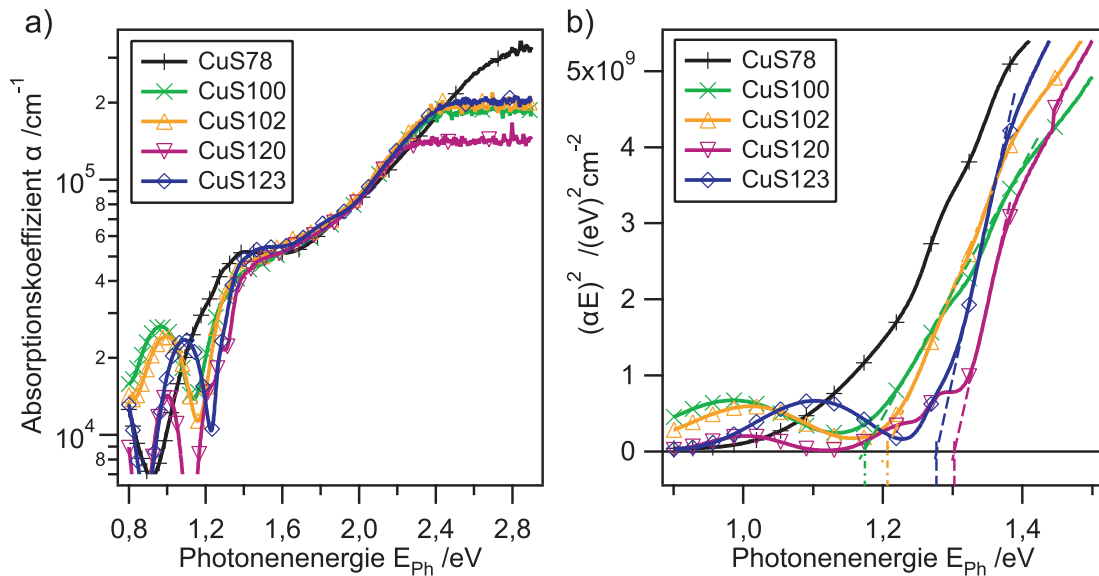


Abbildung 6.8.: a): Absorptionskoeffizient ausgewählter Cu₂S-Schichten in Abhängigkeit der Photonenenergie E_{ph} b): Tauc-Plot zur Bestimmung der optischen Bandlücke

Unter Annahme einer direkten Bandlücke ist es anschließend möglich die Bandlückenenergie E_g über den sogenannten Tauc-Plot zu bestimmen. Hierbei wird $(\alpha \cdot h\nu)^2$ über $h\nu = E$ aufgetragen. Durch lineare Extrapolation der Kurve kann im Schnittpunkt mit der Energieachse die Bandlückenenergie abgelesen werden [115].

Die Annahme einer direkten Bandlücke für die vermessenen Cu₂S-Schichten stützt sich im Wesentlichen auf zwei Beobachtungen. Einerseits spricht der hohe Absorptionskoeffizient von $\alpha \geq 5 \cdot 10^4 / \text{cm}$ bei $E_{\text{ph}} \geq 1,4 \text{ eV}$ für einen direkten Bandübergang. Andererseits ergab sich für die anderenfalls zu wählende $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$ -Auftragung kein linearer Zusammenhang zwischen $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$ und der Anregungsenergie $h\nu = E$.

Von diesem direkten Band-zu-Band-Übergang ausgehend konnten für die Cu₂S-Schichten optische Bandlücken im Bereich von $E_g = 1,25 \pm 0,05 \text{ eV}$ bestimmt werden. Die Ergebnisse aller untersuchten Proben sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Dabei ist anzumerken, dass die Auswertung durch starke Interferenzen nahe der Bandkante erschwert wird (vgl. Abbildung 6.8 a)). Die Interferenzen werden durch die unterschiedlichen Brechungsindizes von Schicht und Substrat verursacht und sind besonders ausgeprägt für Schichten mit Schichtdicken in der Größenordnung von $d \approx 500 \text{ nm}$.

Anhand der gewonnenen Daten konnte keine unmittelbare Korrelation zwischen der bestimmten optischen Bandlückenenergie und den Depositionsbedingungen

Tabelle 6.4.: Optische Bandlücken dünner Cu_2S -Schichten, bestimmt mit Hilfe von Transmissionsmessungen

Probe	CuS67	CuS69	CuS70	CuS72	CuS75	CuS76	CuS100	CuS102	CuS120	CuS123	CuS126
E_g/eV	1,28	1,29	1,21	1,22	1,24	1,28	1,17	1,20	1,30	1,27	1,30

festgestellt werden. Einzig für Probe CuS78 lässt sich im Tauc-Plot keine lineare Extrapolation der Kurve auf die Abszisse durchführen. Hier zeigt sich stattdessen eine erhöhte Absorption unterhalb der Bandlücke sowie eine atypisch starke Absorption bei hohen Photonenenergien. Dies lässt sich durch Anteile elementaren Kupfers, bedingt durch Substrattemperaturen von $T_{\text{Sub}} \geq 250^\circ\text{C}$, erklären. Diese konnten auch mit Hilfe der XRD-Messung nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 6.1.2).

In der Literatur finden sich verschiedene Werte für die optische Bandlücke von Cu_2S [132, 144–147], die ermittelten Bandübergangsenergien liegen dabei zwischen 0,84 eV und 2,15 eV [148, 149]. Diese enormen Diskrepanzen lassen sich dadurch erklären, dass einerseits die Absorption durch freie Ladungsträger die Bandkante verbreitert, andererseits bei der Untersuchung dünner Schichten oft Interferenzeffekte die Auswertung erschweren [148]. Während in der Mehrzahl früherer Publikationen eine indirekte Bandlücke von $E_g \approx 1,2 \text{ eV}$ [145, 148] bestimmt wurde, prognostizieren insbesondere theoretische Untersuchungen eine direkte Bandlücke [52, 150]. So zum Beispiel bestimmten Xu et al. 2012 für alle drei Chalkosin-Phasen (Tief-Chalkosin, Hoch-Chalkosin sowie Kubisches-Chalkosin) eine direkte Bandlücke von 1,3 eV–1,5 eV [52]. Insbesondere der theoretische Wert für die Bandlücke des monoklinen Tief-Chalkosins von 1,3 eV findet sich in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Bandlückenenergien. Der oftmals in der Literatur beschriebene Band-zu-Band-Übergang bei höheren Energien um $E_{\text{ph}} \approx 1,8 \text{ eV}$ [65, 151–153] konnte nicht untersucht werden, da die Transmission in diesem Wellenlängenbereich durch Pinholes oder transportbedingte, feine Kratzer in den dünnen Schichten dominiert wird.

Photolumineszenz

Photolumineszenz (PL) ist eine kontakt- und zerstörungsfreie Methode, um die Eignung eines Halbleiters als mögliches Absorbermaterial zu untersuchen. Einer der Vorzüge der PL ist es, die Qualität der Absorberschicht selbst zu untersuchen,

ohne dabei auf funktionsfähige Solarzellen bzw. Devicestrukturen angewiesen zu sein.

Für die Untersuchung der Cu_2S -Absorberschichten wurden Proben bei unterschiedlichen Depositionsbedingungen hergestellt. Die Charakterisierung der Schichten erfolgte an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg. Details zur Methode und zum Messaufbau sind in Kapitel 3.5 beschrieben.

Für eine erste Abschätzung der Absorberqualität wurde die PL-Ausbeute in einem nicht-kalibrierten konfokalen PL-Aufbau bestimmt. Dabei zeigte sich direkt, dass diejenigen Schichten, die bei Raumtemperatur abgeschieden und anschließend im Vakuum geheizt wurden, die größte PL-Ausbeute liefern. Anders prozessierte Schichten, insbesondere die bei höheren Substrattemperaturen abgeschiedenen Proben, zeigten kaum PL-Intensität.

Die geringe PL-Ausbeute für diese Schichten lässt sich durch einen erhöhten Anteil nicht-strahlender Rekombination von Exzitonen erklären. Verantwortlich hierfür können Volumen- wie auch Oberflächendefekte sein [119, 120]. Neben nicht nachweisbaren Anteilen von unterstöchiometrischen Cu_{2-x}S -Phasen weisen die Ergebnisse der XRD-Charakterisierung darauf hin, dass die nicht nachbehandelten Schichten Anteile elementaren Kupfers enthalten (vgl. Abbildung 6.4). Zusätzlich konnte durch den nachträglichen Heizschritt auch ein Kornwachstum beobachtet werden. Hierdurch sinkt mit der relativen Anzahl an Korngrenzen auch die möglicher Rekombinationszentren [119, 154].

Um den Einfluss des nachträglichen Heizschrittes auf die optischen Eigenschaften der Absorberschichten detaillierter zu untersuchen, wurden mehrere Cu_2S -Schichten bei Raumtemperatur abgeschieden und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen geheizt. Die Abscheidebedingungen vor dem Heizschritt wurden dabei gemäß der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Standardbedingungen gewählt. Bei den nachfolgenden Heizschritten betrug die Temperatur der Probenheizung T_{Heizung} 400°C, 300°C sowie 200°C was gemäß der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Temperaturkalibrierung Substrattemperaturen T_{Sub} von 290°C, 230°C sowie 160°C entspricht. Für Heiztemperaturen von $T_{\text{Heizung}} \geq 500^\circ\text{C}$ konnte eine Anreicherung elementaren Kupfers auf der Probenoberfläche beobachtet werden, weshalb auf die Charakterisierung dieser Schichten verzichtet wurde.

Die Proben wurden mit Hilfe eines kalibrierten PL-Aufbaus umfassend charakterisiert. Abbildung 6.9 zeigt die PL-Spektren zweier Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen geheizt wurden. Die PL-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei die Anregungsenergie äquivalent bezogen auf das AM 1.5 G-Spektrum gewählt wurde. Es fällt auf, dass die PL-Ausbeute mit höherer Heiztemperatur der Schichten steigt. Für Temperaturen von $T_{\text{Sub}} = 290^\circ\text{C}$ (CuS100) konnten die besten Ergebnisse erzielt werden wohingegen ein Heizen

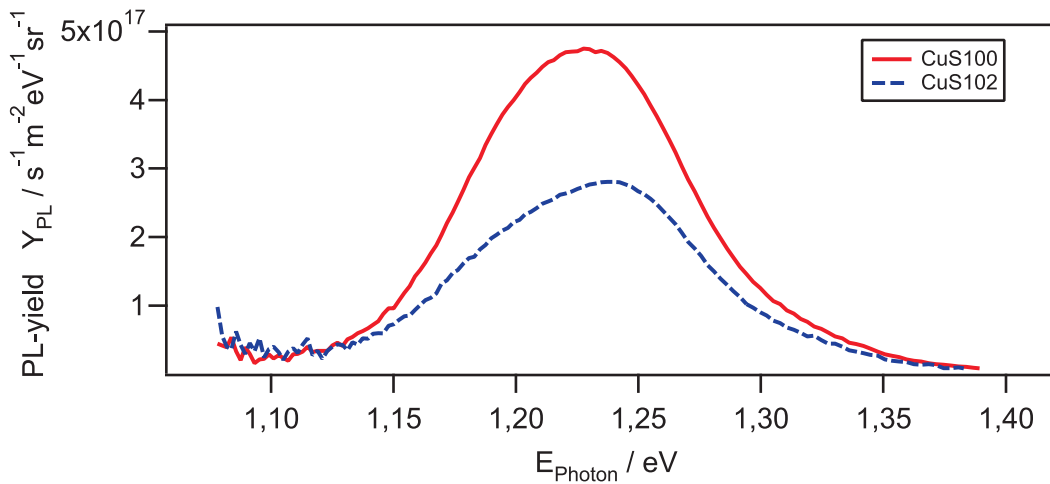


Abbildung 6.9.: PL-Spektren für Cu_2S Schichten auf Glas, geheizt bei unterschiedlichen Temperaturen. (CuS100: $T_s = 290^\circ\text{C}$, CuS102: $T_s = 230^\circ\text{C}$)

bei $T_{\text{Sub}} = 230^\circ\text{C}$ (CuS102) zu deutlich geringerer PL-Ausbeute führte. Schichten die bei noch geringeren Temperaturen geheizt wurden zeigten eine sehr geringe bzw. keine PL-Ausbeute im konfokalen Aufbau, so dass die Messung bei kalibrierter Anregungsenergie nicht möglich war.

Im Rahmen der PL-Messung ist auch eine Bestimmung der optischen Bandlücke möglich. Sie berechnet sich aus der Absorption unter der Bedingung, dass

$$E_g = E(A = 1/e). \quad (6.3)$$

Für die Proben, CuS100 und CuS102, konnte so die optische Bandlücke zu $E_g = 1,25\text{ eV}$ bestimmt werden. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den Transmissionsmessungen und findet sich in guter Übereinstimmung mit den Werten aus vorangegangenen Arbeiten (Liu et al.: $E_g = 1,21\text{ eV}$ [132]).

Da für die kalibrierte PL-Messung die Photonenflussdichte bekannt ist, kann aus den Spektren zusätzlich die Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung (QFN-Aufspaltung) bestimmt werden. Die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus im Absorbermaterial kann als limitierender Faktor für die offene Klemmspannung einer Solarzelle angesehen werden und ist daher von besonderem Interesse (vgl. Kapitel 3.5).

Anders als bei der absoluten PL-Ausbeute zeigt sich hier eine geringere Abhängigkeit von den Depositionsparametern. Für die geheizten Schichten CuS100 und CuS102 konnte die QFN-Aufspaltung zu $\mu = 716\text{ meV}$ beziehungsweise $\mu = 712\text{ meV}$ bestimmt werden. Im Rahmen der Messungenauigkeit von $\pm 10\text{ meV}$ sind diese Werte als gleich zu betrachten.

Die QFN-Aufspaltungen von über 700 meV sind bemerkenswert, zumal es sich

dabei um die höchsten bekannten Werte für Cu_2S handelt. Zusätzlich übertreffen die Werte die größten offenen Klemmspannungen bisheriger Cu_2S -Solarzellen ($V_{\text{oc}} \approx 600 \text{ mV}$ [48]). Zum Einen bestätigt die Messung die hohe optoelektronische Qualität der charakterisierten Schichten. Zum Anderen führt sie zu dem Schluss, dass das Potential von Cu_2S als Absorber in Dünnschichtsolarzellen noch nicht vollständig ausgeschöpft ist.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die beobachtete Stabilität der Schichten. Obwohl die Schichten über keinerlei Verkapselung oder Oberflächenpassivierung verfügten, konnte auch nach mehreren Monaten keine Degradation festgestellt werden. Dies widerspricht der Annahme, dass Cu_2S einer device-unabhängigen intrinsischen Degradation unterliegt [48, 69]. Allem Anschein nach genügt eine oberflächliche Oxidation der Cu_2S -Schicht, um die Proben vor weiterer Degradation zu schützen.

Ergänzend zu den an dieser Stelle vorgestellten Ergebnissen wurden an der besten Probe, CuS100, temperaturabhängige PL-Messungen durchgeführt. Dabei wurde die QFN-Aufspaltung für verschiedene Temperaturen bestimmt. Eine Extrapolation der Werte zu $T = 0 \text{ K}$ führt zu einer Energie von $E_0 = 1.3 \text{ eV}$, die als Bandlücke bei einer Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ betrachtet werden kann. Für eine detailliertere Beschreibung dieser Messungen sowie eine weiterführende optische Charakterisierung der Schicht sei auf die entsprechenden Veröffentlichungen von Sträter et al. verwiesen [155, 156].

6.2 Grenzflächenexperimente

In den 1970er und 1980er Jahren wurde bereits intensive Forschung an Cu_2S -Solarzellen betrieben. Der Großteil der Forschungsaktivitäten beschränkte sich dabei auf die Entwicklung und Optimierung von $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ -Zellen. Abbildung 2.21 zeigt exemplarisch den schematischen Aufbau einer solchen Zelle. Besonders kritisch an diesem früheren Design sind mögliche Interdiffusionsprozesse an der $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ -Grenzfläche. Hier führt die Diffusion von Cu^+ -Ionen entlang der Korngrenzen zur Ausbildung von Rekombinationspfaden sowie einer Degradation der Absorberschicht. Für eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Degradationsprozesse sei an dieser Stelle auf Kapitel 2.4.1 verwiesen.

Da eine Vielzahl der vorherrschenden Degradationsmechanismen in den oben genannten Zellen auf die Prozessierung sowie den Aufbau der damaligen Solarzellen zurückzuführen sind, ist die Entwicklung alternativer Devicestrukturen erstrebenswert.

Eine interessante Alternative diesbezüglich ist ein Zelldesign auf Basis einer pn- $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnO}$ -Heterogrenzfläche. Burgelman et al. veröffentlichten bereits 1981 eine theoretische Abhandlung über die maximale praktisch erreichbare Effizienz einer solchen Solarzelle [157]. Ausgehend von einer Kurzschlussstromdichte $J_{\text{SC}} = 29 \text{ mA/cm}^2$, einer offenen Klemmspannung $V_{\text{OC}} = 740 \text{ mV/cm}^2$ und eines Füllfaktors von $FF = 78\%$ beträgt die berechnete Effizienz der Zelle $\eta = 17,8\%$. Die der Berechnung von Burgelman et al. zu Grunde liegende Bandanpassung ergibt sich dabei aus der Elektronenaffinitätsregel.

Abgesehen von den vielversprechenden theoretischen Kenndaten hätte die $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnO}$ -Struktur auch weitere Vorteile gegenüber früheren Zellen. Zum Einen handelt es sich bei ZnO um ein ökologisch unbedenkliches Material. Zum Anderen ist davon auszugehen, dass die vergleichsweise langsamere Cu^+ -Ionen Diffusion zu einer Steigerung der Langzeitstabilität der Solarzelle führt [158, 159]. Des Weiteren wurde nach einem geeigneten Halbleitermaterial zur Rückkontakt-Optimierung gesucht. Obwohl sich in früheren Cu_2S -Strukturen Gold oder andere Metalle mit ausreichend hoher Austrittsarbeit für die Verwendung als Rückkontakt bewährt haben, zeigen Veröffentlichungen zu anderen Materialsystemen wie CdTe oder CIS, dass durch eine Optimierung der Bandanpassung am Rückkontakt die Effizienz einer Solarzelle maßgeblich gesteigert werden kann [25, 127, 160]. Diesbezüglich wurde die Eignung von Cu_2O als mögliches Rückkontaktmaterial untersucht.

Im folgenden Kapitel werden diese alternativen Materialsysteme genauer untersucht und diskutiert. Dazu wird zunächst die Bandanpassung am Frontkontakt behandelt, einschließlich der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ - sowie $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzflächen. Anschließend wird die Eignung von Cu_2O als Rückkontaktmaterial diskutiert. Zur

Bestimmung der Bandanpassung der vorgeschlagenen Devicestrukturen wurden jeweils in-situ Grenzflächenexperimente durchgeführt.

6.2.1 Experimente zum Frontkontakt

Die Optimierung der Bandanpassung am Frontkontakt bietet großes Potential für die Steigerung der Effizienz einer Solarzelle [5, 160, 161]. Um die Bandanpassung und die Umsetzbarkeit der in dieser Arbeit verwendeten Frontkontakte zu untersuchen, wurden in-situ Grenzflächenexperimente durchgeführt. Zunächst wird an dieser Stelle der aus der Literatur bekannte CdS/Cu₂S-Kontakt diskutiert. Anschließend werden die Experimente zur Bandanpassungsbestimmung an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche vorgestellt.

Die CdS/Cu₂S-Grenzfläche

Die Cu₂S-Zelle auf Basis eines CdS/Cu₂S-Kontakts gehört zu den meist diskutierten und erforschten Systemen in der Photovoltaik (vgl. Kapitel 2.4.1). Trotz intensiver Forschungsbemühungen sind die Prozesse an der Grenzfläche nicht vollständig verstanden. Insbesondere Stabilitätsprobleme aufgrund elektrochemischer Degradation bleiben nach wie vor ungelöst [132].

Aus diesem Grund und hinsichtlich des wachsenden Interesses an alternativen Absorbermaterialien ist die Bandanpassung an dieser Grenzfläche nach wie vor von besonderem Interesse. In früheren Arbeiten im Fachgebiet Oberflächenforschung an der Technischen Universität Darmstadt wurden bereits Experimente zur Bestimmung der Bandanpassung an dieser Grenzfläche durchgeführt [132]. Dabei wurde zunächst eine dicke Cu₂S-Schicht bei Raumtemperatur und sehr geringer Rate hergestellt. Dabei waren die Abscheidebedingungen vergleichbar mit den in dieser Arbeit verwendeten Parametern (vgl. Abschnitt 5.2.1). Auf die dicke Cu₂S-Schicht wurde anschließend für das Grenzflächenexperiment sukzessiv CdS, ebenfalls durch thermisches Verdampfen, abgeschieden. Für eine detaillierte Beschreibung des Experimentes sei an dieser Stelle auf die entsprechende Veröffentlichung von Liu et al. verwiesen [132].

Das extrahierte Banddiagramm ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Neben einem Valenzbandoffset von $\Delta E_{VB}=1,2$ eV konnte ein Leitungsbandoffset von $\Delta E_{LB}=0$ eV sowie eine Bandverbiegung von insgesamt 0,9 eV bestimmt werden. Besonders auffällig ist die große Bandverbiegung im Cu₂S. Liu et al. erklären diese durch positiv geladene Grenzflächenzustände.

Eine Bildung von Fremdphasen oder unterstöchiometrischen Cu_{2-x}S Verbindungen an der Grenzfläche kann ebenfalls die absoluten Bindungsenergien der Emis-

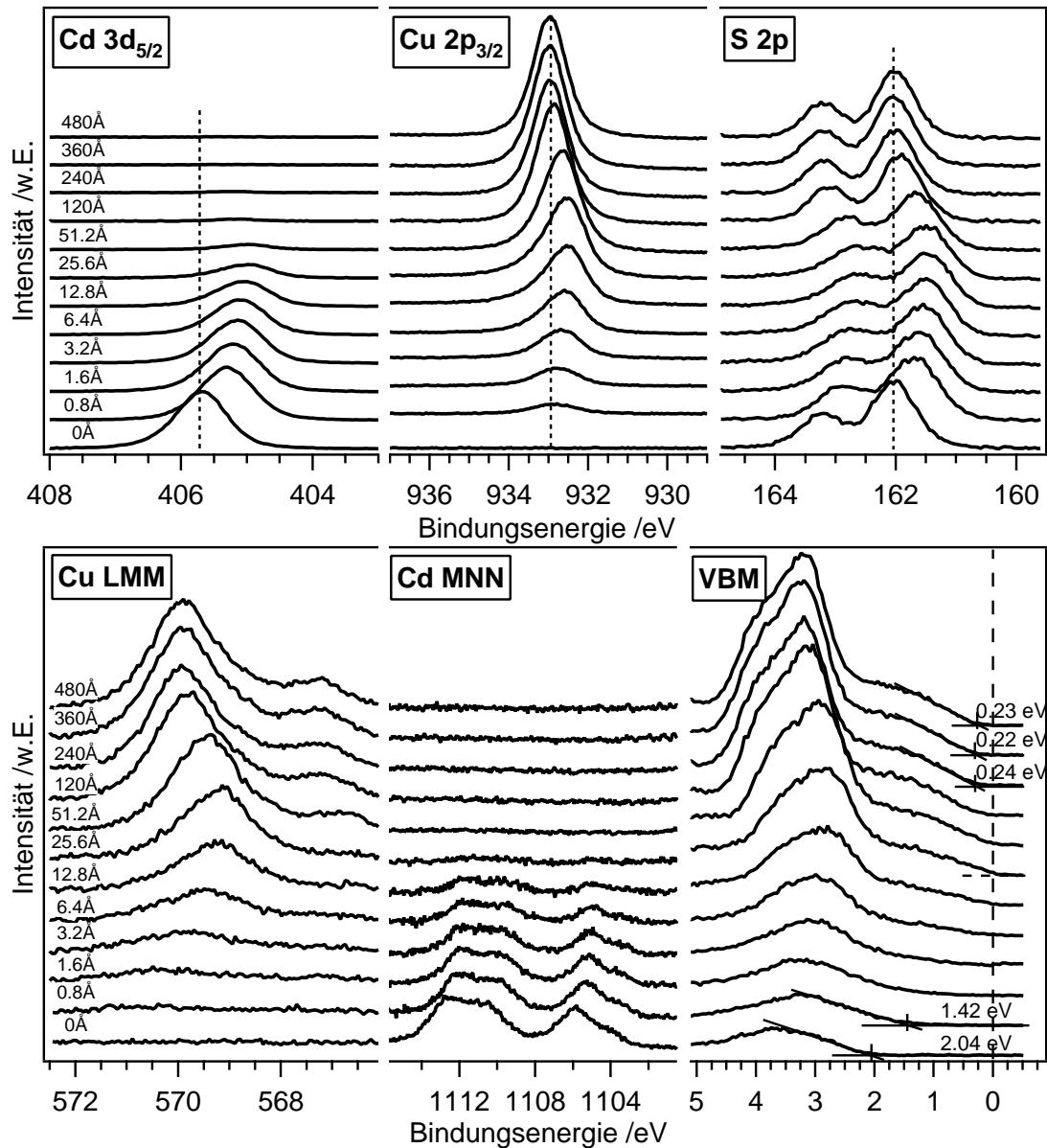


Abbildung 6.10.: *Detailsspektren für das CdS/Cu₂S-Grenzflächenexperiment.*

sionslinien beeinflussen und kann anhand der vorliegenden Spektren nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Da in dieser Arbeit Zellen sowohl in Substrat- als auch Superstrat-Konfiguration hergestellt und charakterisiert wurden, ist auch die Abscheidung von Cu₂S auf CdS von Interesse. Zu diesem Zweck wurde Cu₂S sukzessiv auf einer dicken CdS-Schicht abgeschieden. Die CdS-Schicht wurde mit Hilfe von RF-Magnetron Kathodenzerstäubung am DAISY-SOL [25] auf FTO-beschichtetem Glas hergestellt. Die Depositionsbedingungen sind in Abschnitt 5.2.4 beschrieben. Für den

Transfer in das integrierte System DAISY-MAT musste die Vakuumbedingung gebrochen werden. Um eventuelle Adsorbate und Verunreinigungen zu entfernen, wurde die Probe vor der ersten Messung durch Ar-Ionen-Beschuss bei geringer Rate gereinigt. Die Abscheidung des Cu_2S erfolgte bei geringer Rate sowie Raumtemperatur, um eine Diffusion von Cu-Ionen in die CdS-Schicht möglichst zu vermeiden. Mit Hilfe von XP-Übersichtsspektren wurde sichergestellt, dass sich vor sowie während des Experimentes weder Adsorbate noch Kontaminationen auf der Probenoberfläche befanden. Nach jedem Depositionsschritt wurden Detailspektren der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -, Cu LMM -, $\text{S } 2p$ -, $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -, Cd MNN -Emissionslinien sowie des Valenzbandes aufgenommen. Eine Darstellung der Spektren ist in Abbildung 6.10 gegeben.

Mit zunehmender Depositionszeit ist eine Abschwächung der Cd-Emissionslinien zu verzeichnen während die integrale Intensität der Cu_2S -Linien ansteigt. Es fällt auf, dass sich die energetische Position der Emissionslinien nicht stetig mit der Depositionsdauer verschiebt. Ebenso zeigt die $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Emissionslinie eine Verbreiterung, sowie Asymmetrie für Schichtdicken von 6 \AA bis 25 \AA . Dies lässt auf eine zweite Komponente schließen, die durch die Ausbildung von Fremdphasen erklärt werden können.

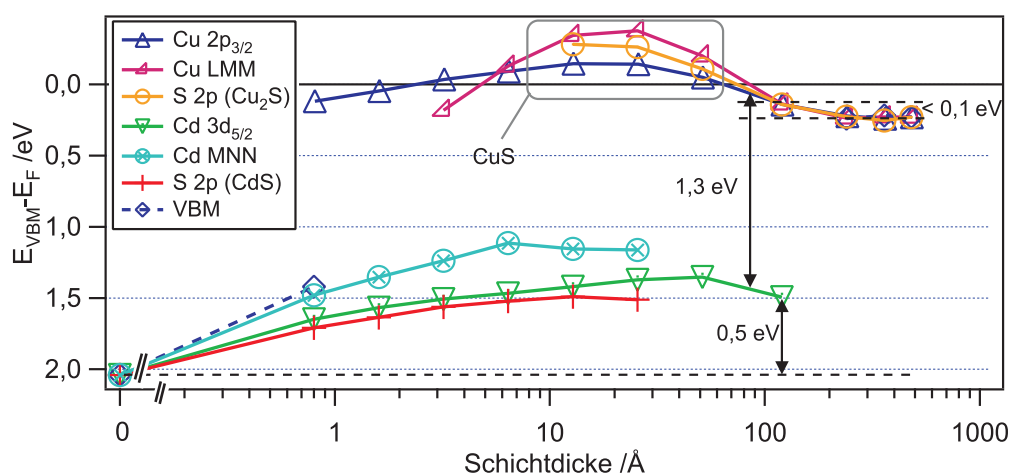


Abbildung 6.11.: Verlauf der Bindungsenergien für das $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzflächenexperiment. Die Bindungsenergien sind bezogen auf das jeweilige VBM dargestellt.

Abbildung 6.11 zeigt den Verlauf der Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien, jeweils bezogen auf das Valenzbandmaximum des CdS-Substrates beziehungsweise der dicken Cu_2S -Schicht. Während die Bindungsenergien der $\text{S } 2p$ -, $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -, Cd MNN -Emissionslinien parallel verlaufen, ist zwischen den Bindungsenergien der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - sowie Cu LMM -Emissionslinien für die oben genannten Depositionsschritte eine zunehmende Diskontinuität festzustellen. Dies zieht eine Veränderung des Auger-Parameters nach sich, was ebenfalls für ein

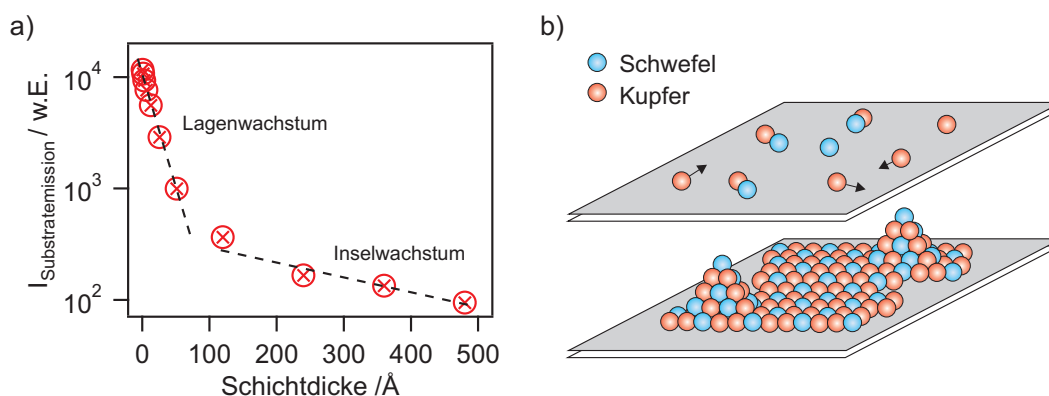


Abbildung 6.12.: a) Abschwächung der Substratmission mit zunehmender Schichtdicke: Dargestellt ist integrale Intensität der Cd 3d_{5/2}-Emission. b) Schematische Skizze zum Wachstum der dünnen Cu₂S-Schicht ohne Berücksichtigung der jeweiligen Kristallstrukturen.

Auftreten von Fremdphasen spricht. Eine detaillierte Auswertung des Cu LMM-Spektrum wird jedoch durch das geringe Signal zu Rausch-Verhältnis bei geringen Schichtdicken erschwert. Für eine detailliertere Diskussion eventueller Grenzflächenreaktionen empfiehlt es sich die Bildungsenthalpien der möglicherweise vorliegenden Verbindungen gegenüberzustellen. Diese sind in Tabelle 6.5 aufgeführt.

Tabelle 6.5.: Thermodynamische Eigenschaften ausgewählter Verbindungen [46].

Summenformel	Name	$\frac{\Delta_f H^0}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_f G^0}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{S^0}{\text{J/molK}}$	$\frac{C_p}{\text{J/molK}}$
CuS	Copper(II)Sulfid	-53,1	-53,6	66,5	47,8
Cu ₂ S	Copper(I)Sulfid	-79,5	-86,2	120,9	76,3
CdS	Cadmiumsulfid	-161,9	-156,5	64,9	

Da CdS im direkten Vergleich zu Cu₂S, sowie CuS die größte Bildungsenthalpie aufweist, ist eine Bildung elementaren Cadmiums an der Grenzfläche unwahrscheinlich. Ebenso ändert sich der Augerparameter des Cadmiums nur geringfügig mit zunehmender Schichtdicke. Vielmehr weisen das zwischenzeitlich niedrige Valenzbandmaximum um 0 eV sowie die Verbreiterung der Cu 2p_{3/2}-Emissionslinie auf ein Vorliegen von CuS hin [141]. Ab Schichtdicken über 120 Å sind die Werte für das Valenzbandmaximum wieder in guter Übereinstimmung mit denen phasenreinen Chalkosins (vgl. Abschnitt 6.1.1).

Eine Auftragung der integralen Intensität einer Substrat-Emissionslinie über der Schichtdicke erlaubt zudem Rückschlüsse auf die Wachstumsmode bei

der Abscheidung. In Abbildung 6.12 ist die integrale Intensität der Cd 3d_{5/2}-Emissionslinie über der Cu₂S-Schichtdicke aufgetragen. Es ist eine deutliche Diskontinuität des Verlaufs bei einer Schichtdicke von 120 Å zu verzeichnen. Diese weist auf einen Wechsel der Wachstumsmode von Lagenwachstum zu Inselwachstum hin (Stranski-Krastanow, vgl. Kapitel 2.3). Ab dieser Schichtdicke verlaufen auch die Bindungsenergien der Cu 2p_{3/2}- sowie Cu LMM-Emissionslinien parallel.

Die beobachteten Effekte lassen sich durch die geringe Depositionsrates bei gleichzeitig niedriger Substrattemperatur erklären. Da Cu₂S nicht als Verbindung auf dem Substrat adsorbiert, ist davon auszugehen, dass sich Kupfer und Schwefel nicht gleichmäßig an der Oberfläche anreichern [38]. Die Beweglichkeit des Kupfers auf der Substratoberfläche ist hierbei zusätzlich durch die geringe Substrattemperatur gehemmt. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass das CdS-Substrat sowie die dünne Cu₂S-Schicht unterschiedliche Haftungskoeffizienten für die auftreffenden Cu- sowie S-Atome aufweisen, was eine mögliche Erklärung für den Wechsel der Wachstumsmoden liefert. Erst mit Erreichen einer gewissen Schichtdicke kann sich die gewünschte Stöchiometrie einstellen. Eine schematische Skizze dieses Prozesses ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Eine Diffusion von Cu-Ionen in die CdS-Schicht kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Der daraus resultierende Schwefel-Überschuss für geringe Schichtdicken würde zudem die Bildung von CuS an der Grenzfläche erklären.

Die Verschiebungen der Bindungsenergien der charakteristischen Cu- sowie S-Emissionslinien für Schichtdicken von $d < 120 \text{ Å}$ sind somit nicht mit einer Verschiebung des Fermi-niveaus gleichzusetzen. Werden nur Schichtdicken von $d > 120 \text{ Å}$ berücksichtigt, ergibt sich keine Bandverbiegung für die Cu₂S-Schicht. Dagegen zeigt die CdS-Schicht eine deutliche Bandverbiegung von $E_{\text{BB}} = 0,5 \text{ eV}$. Der Valenzbandoffset wurde für eine Schichtdicke von $d = 120 \text{ Å}$ bestimmt, da hier die Bindungsenergien der Emissionslinien von Schicht wie Substrat parallel verlaufen. Die Bindungsenergie-Differenz der Cu 2p_{3/2}- sowie Cd 3d_{5/2}-Linien an dieser Stelle beträgt $\Delta \text{BE} = 527,7 \text{ eV}$. Die Bindungsenergien der Cu 2p_{3/2}- und Cd 3d_{5/2}-Rumpfniveaus bezogen auf das jeweilige Valenzbandmaximum sind 932,7 eV respektive 403,7 eV. Ausgehend von diesen Werten berechnet sich der Valenzbandoffset nach

$$\Delta E_{\text{VB}} = 932,7 \text{ eV} - 403,7 \text{ eV} - 527,7 \text{ eV} = 1,3 \text{ eV}. \quad (6.4)$$

Mit ΔE_{VB} und den Bandlücken aus der Literatur ($E_g = 1,2 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ für Cu₂S [43, 132], und $E_g = 2,4 \text{ eV}$ für CdS [162]) kann die Leitungsband-Diskontinuität zu

$$\Delta E_{\text{LB}} = 3,3 \text{ eV} - 2,1 \text{ eV} - 1,2 \text{ eV} = 0 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV} \quad (6.5)$$

bestimmt werden.

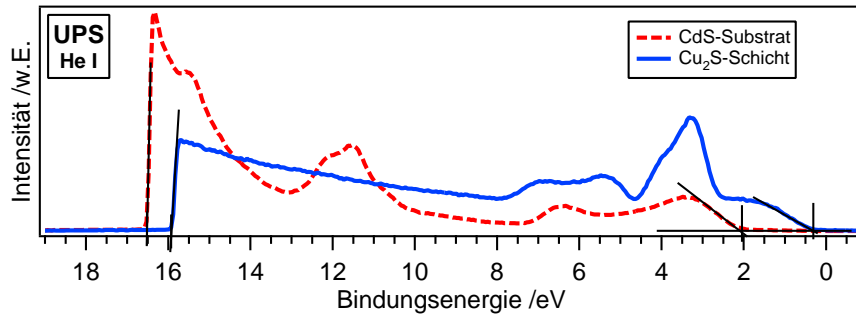


Abbildung 6.13.: UP-Spektren (He I: $h\nu = 21.22$ eV) des CdS-Substrats sowie der Cu₂S-Schicht.

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit des CdS-Substrats Φ_{CdS} sowie der Cu₂S-Schicht $\Phi_{\text{Cu}_2\text{S}}$ wurden UPS-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 6.13). Nach Bestimmung der Bindungsenergien der jeweiligen Sekundärelektronenkanten BE_{SEK} ergibt sich die Austrittsarbeit der Proben nach Gleichung 3.5 zu $\Phi_{\text{CdS}} = 4.6$ eV respektive $\Phi_{\text{Cu}_2\text{S}} = 5.2$ eV. Unter Berücksichtigung der zuvor bestimmten Bandverbiegungen $BV_{\text{Cu}_2\text{S}}$ sowie BV_{CdS} berechnet sich der Grenzflächendipol δ wie folgt:

$$\delta = (\Phi_{\text{Cu}_2\text{S}} - \Phi_{\text{CdS}}) - (BV_{\text{Cu}_2\text{S}} + BV_{\text{CdS}}) = 0,2 \text{ eV.} \quad (6.6)$$

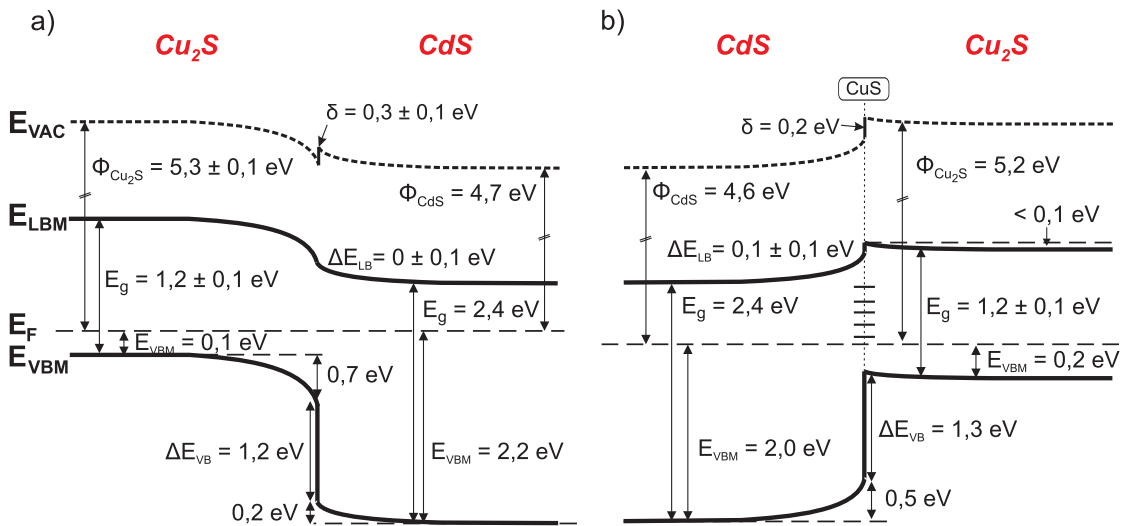


Abbildung 6.14.: a) Banddiagramm für die sukzessive Abscheidung von CdS auf einer dicken Cu₂S-Schicht (aus [132]). b) Banddiagramm für die Deposition von Cu₂S auf CdS.

Das resultierende Banddiagramm ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Bis auf die Unterschiede in den Bandverbiegungen sind die Ergebnisse in sehr guter Über-

einstimmung mit denen von Liu et al. Der geringe Offset im Leitungsband bietet ideale Voraussetzungen für die Extraktion von Elektronen aus dem Leitungsband des Cu_2S , während der Valenzbandoffset den Minoritätsladungsträgertransport in den Frontkontakt verhindert und so zu einer geringeren Grenzflächenrekombination führt. Die fehlende Bandverbiegung im Kupfersulfid lässt sich durch eine hohe Konzentration an Grenzflächendefekten erklären.

Hier könnten höhere Substrattemperaturen während der Abscheidung zu besseren Ergebnissen führen. Da bei der Herstellung der Solarzellen allerdings mit niedrigen Temperaturen gearbeitet werden musste, um die Ausbildung von Shunts zu vermeiden, lag das Hauptaugenmerk hier auf der Übertragbarkeit der gewonnenen Daten auf das Device.

Die $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche

Eine interessante Alternative für den Frontkontakt in Cu_2S -Solarzellen bietet eine Fensterschicht aus Zinkoxid. ZnO hat sich als Fenster- bzw. Pufferschicht in einer Vielzahl photovoltaischer Systeme bewährt [44]. Die theoretische Eignung des Materials als Frontkontakt für Cu_2S wurde erstmals 1981 von Burgelman et al. untersucht [157]. Dabei stützen sich deren Annahmen zur Bandanpassung auf die Elektronenaffinitätsregel. Zudem wurde davon ausgegangen, dass die Bandverbiegung durch die Verwendung eines hoch n-dotierten Zinkoxids ausschließlich im Absorber zu finden sei. Dies widerspricht den Ergebnissen der $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzflächenexperimente (vgl. Abbildung 6.14). Hier verhindert eine hohe Konzentration von Grenzflächendefekten die Ausbildung einer Bandverbiegung im Cu_2S .

Es war daher von besonderem Interesse die Bandanpassung der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche experimentell zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden zwei Messreihen durchgeführt. Während für das erste Experiment ZnO sukzessiv auf eine dicke Cu_2S -Schicht abgeschieden wurde, erfolgte die Abscheidung in einem zweiten Experiment in umgekehrter Reihenfolge. Die Durchführung des Experimentes für beide Depositionsreihenfolgen erlaubt eine möglichst detaillierte Charakterisierung der Grenzfläche für Zellen in Substrat- sowie Superstratkonfiguration.

Anders als bei der zuvor beschriebenen Grenzfläche zwischen CdS und Cu_2S wurden sowohl die ZnO -Schichten als auch die Cu_2S -Schichten am DAISY-MAT hergestellt, wodurch die Präparation und Analyse der Schichten in-situ erfolgen konnte. Für die Abscheidung des ZnO wurden die in Abschnitt 5.2.3 vorgestellten Depositionsparameter verwendet. Die Schichten wurden dabei ohne Zugabe von Sauerstoff in reiner Argon-Atmosphäre abgeschieden. So sollte für die

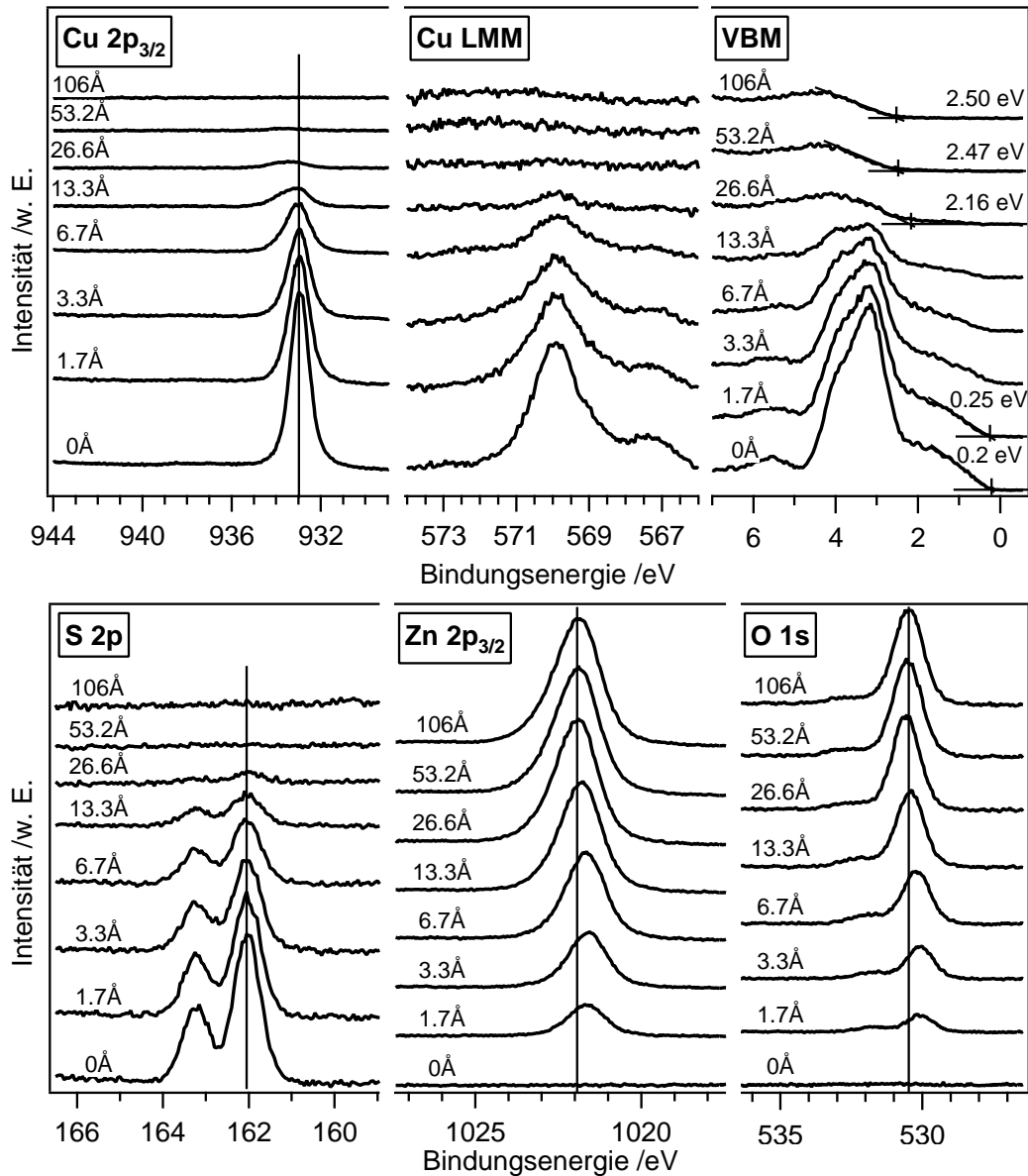


Abbildung 6.15.: Detailspektren der Cu 2p_{3/2}-, Cu LMM-, S 2p-, Zn 2p_{3/2}-, O 1s-Emissionslinien sowie des Valenzbandes für das Cu₂S/ZnO-Grenzflächenexperiment.

Deposition von ZnO auf Cu₂S eine Oxidation der Oberfläche auf ein Minimum reduziert werden. Für die Abscheidung der Cu₂S-Schichten wurde ein großer Abstand zwischen Substrat und Quelle von 135 mm gewählt. Die Quellentemperatur betrug 1100 °C um eine Deposition bei geringen Raten zu ermöglichen. Sowohl bei der ZnO als auch bei der Cu₂S-Deposition betrug die Substrattemperatur jeweils Raumtemperatur.

Deposition von ZnO auf Cu₂S

Für das erste Experiment wurden sukzessiv dünne Schichten ZnO auf einer dicken Cu₂S-Schicht deponiert. Durch die Untersuchung von XP-Übersichtsspektren wurde sichergestellt, dass die Probe vor sowie während des Experiments nicht verunreinigt wurde. Nach jedem Depositionsschritt wurden Detailspektren der Cu 2p_{3/2}-, Cu LMM-, S 2p-, Zn 2p_{3/2}-, O 1s-Emissionslinien sowie des Valenzbandes aufgenommen. Abbildung 6.15 zeigt eine Übersicht dieser Spektren.

Wie erwartet sinkt die Intensität der charakteristischen Substrat-Emissionslinien stetig mit zunehmender Schichtdicke des ZnO während die der Zn 2p_{3/2}- sowie O 1s-Emissionslinien zunimmt. Es kann beobachtet werden, dass sich die Bindungsenergie der Cu 2p_{3/2}- sowie S 2p-Spektren nicht ändert. Lediglich das Cu 2p_{3/2}-Spektrum weist ab einer ZnO-Schichtdicke von 13 Å eine erhöhte Halbwertsbreite auf. Dies lässt sich einer partiellen Oxidation der Substratoberfläche zuschreiben. Die Bindungsenergie der Cu 2p_{3/2}-Emission für CuO liegt bei etwa 1 eV höheren Bindungsenergien als für Cu₂S. Der Fit einer Überlagerung zweier Voigt-Profile an das Spektrum (siehe Abbildung 6.16, a)) bestätigt diese Annahme. Aufgrund des für diesen Depositionsschritt bereits stark verminderten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ist eine Auswertung der Cu LMM-Spektren ab diesem Punkt erschwert und liefert keine weiteren Erkenntnisse. Eine vollständige Oxidation der Oberfläche kann jedoch ausgeschlossen werden, da für keinen der Depositionsschritte eine Ausbildung von Satelliten verzeichnet werden kann. Somit ist der Anteil von Cu(II) als gering anzunehmen.

Zur Erstellung des Banddiagramms wurden die Verläufe der Bindungsenergien der Spektren über der Schichtdicke aufgetragen (siehe Abbildung 6.16, b)). Die Darstellung erfolgte jeweils bezogen auf das Valenzbandmaximum von Cu₂S-Substrat beziehungsweise der dicken ZnO Schicht. Aufgrund der oben genannten partiellen Oxidation der Substratoberfläche während der Abscheidung ist bei der Auswertung der Bandverbiegung im Substrat besonders auf den Bindungsenergieverlauf der S 2p-Linie zu achten. Deren Bindungsenergie bleibt über die Dauer des gesamten Experimentes konstant. Die Bindungsenergie der Cu 2p_{3/2}-Linie unterliegt aufgrund der Verbreiterung einem größeren Messfehler, zeigt jedoch ebenfalls nur eine geringe Bandverbiegung von 0,1 eV. Die Zn 2p_{3/2}- sowie O 1s-Emissionslinien schieben gleichförmig um einen Betrag von 0,3 eV. Da eine Bandverbiegung im Substrat auch eine Verschiebung aller übrigen Emissionslinien bedingt, ergibt sich für die ZnO-Schicht eine Bandverbiegung von 0,2 eV.

Der Valenzbandoffset kann bestimmt werden, durch die Bindungsenergie-Differenz der Cu 2p_{3/2}- sowie Zn 2p_{3/2}-Linien bei mittlerer Schichtdicke

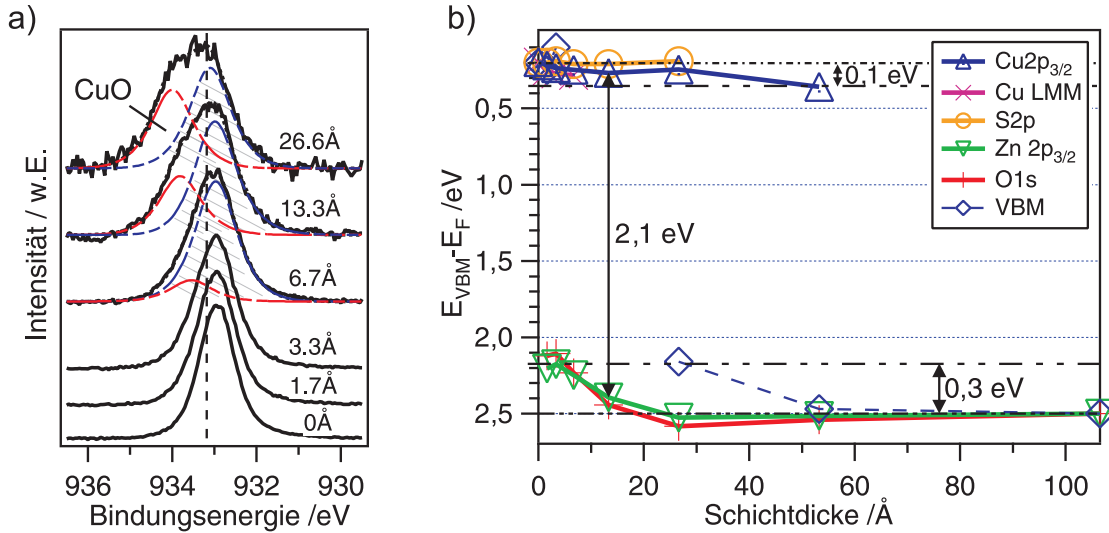


Abbildung 6.16.: a) Detailspektren der Cu 2p_{3/2}-Emissionslinie. Die Intensität ist für alle Spektren normiert. Für Schichtdicken 6,7 Å - 26,6 Å sind zusätzlich die Fits der Spektren dargestellt. b) Verlauf der Bindungsenergien für das Cu₂S/ZnO-Grenzflächenexperiment. Die Bindungsenergien sind bezogen auf das jeweilige VBM dargestellt.

($\Delta BE = -88,8 \text{ eV}$) sowie der Bindungsenergien der Cu 2p_{3/2}- und Zn 2p_{3/2}-Rumpfniveaus bezogen auf das jeweilige Valenzbandmaximum. Für das Cu₂S-Substrat beträgt dieser Wert 932,7 eV, für die dicke ZnO Schicht 1019,4 eV.

$$\Delta E_{VB} = 932,7 \text{ eV} - 1019,4 \text{ eV} + 88,8 \text{ eV} = 2,1 \text{ eV} \quad (6.7)$$

Mit ΔE_{VB} und den Bandlücken aus der Literatur ($E_g = (1,2 \pm 0,1) \text{ eV}$ für Cu₂S und $E_g = 3.3 \text{ eV}$ für ZnO [44, 163]) kann die Leitungsband-Diskontinuität zu

$$\Delta E_{LB} = 3,3 \text{ eV} - 2,1 \text{ eV} - (1,2 \pm 0,1) \text{ eV} = (0 \pm 0,1) \text{ eV} \quad (6.8)$$

bestimmt werden.

Deposition von Cu₂S auf ZnO

Im nachfolgend beschriebenen Experiment wurden Cu₂S-Schichten auf einer dicken ZnO-Schicht abgeschieden, was dem Abscheidungsverfahren bei der Herstellung von Superstratzellen entspricht. Die Abscheidebedingungen waren dabei identisch zum Experiment in umgekehrter Reihenfolge.

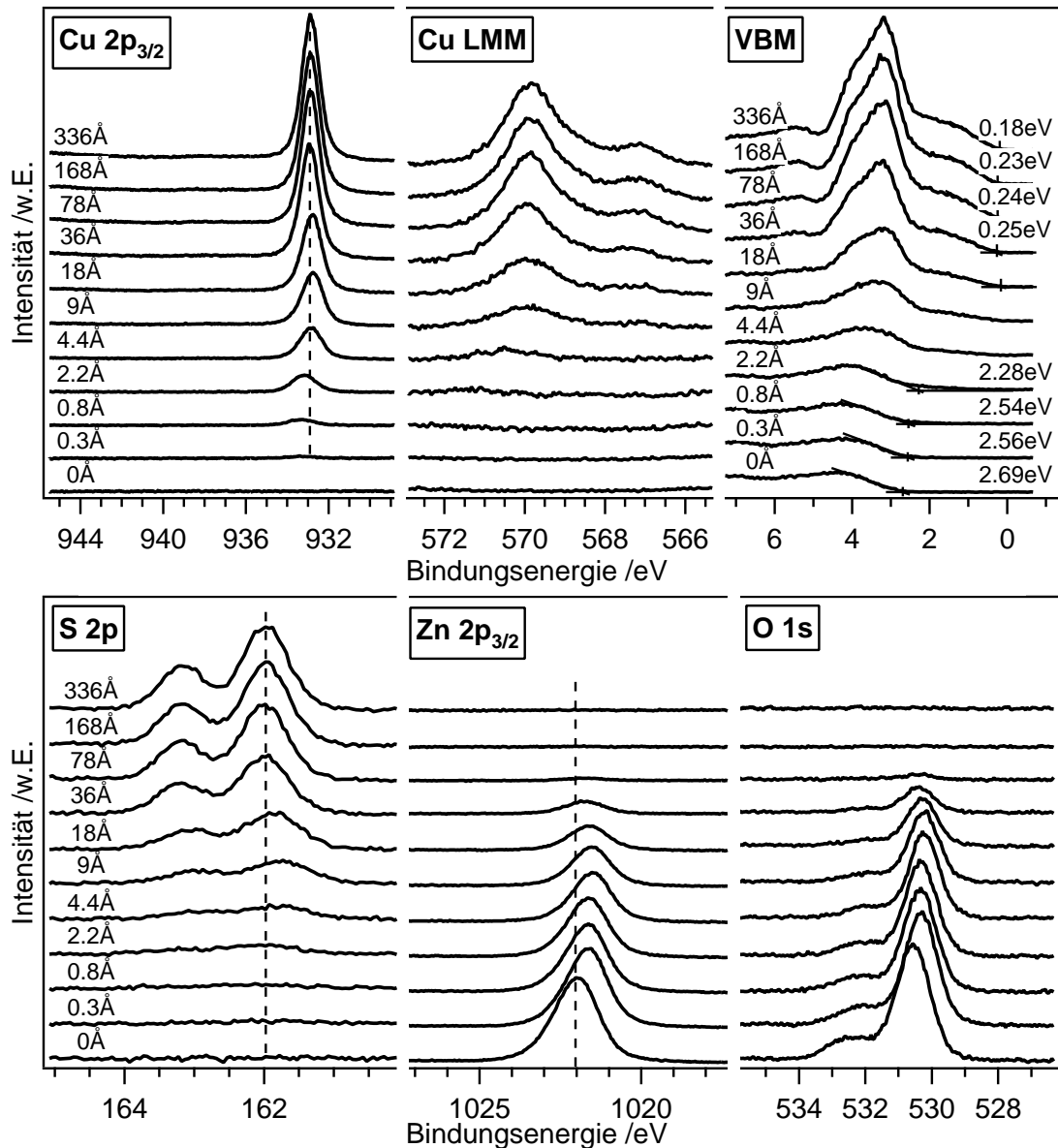


Abbildung 6.17.: Detailspektren der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -, Cu LMM -, $\text{S } 2p$ -, $\text{Zn } 2p_{3/2}$ - und $\text{O } 1s$ -Emissionslinien sowie des Valenzbandes für das $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzflächenexperiment.

Die XP-Übersichtsspektren zeigten keinerlei Verunreinigung vor sowie während des Experiments. Nach jedem Cu_2S -Depositionsschritt wurden Detailspektren der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -, Cu LMM -, $\text{S } 2p$ -, $\text{Zn } 2p_{3/2}$ - und $\text{O } 1s$ -Emissionslinien sowie des Valenzbandes aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Die Detailspektren zeigen keine besonderen Auffälligkeiten. Die charakteristischen Emissionslinien des Zinkoxids werden stetig abgeschwächt ($\text{Zn } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$), während die des Cu_2S ab einer Schichtdicke von 168 \AA ihre maximale Intensität er-

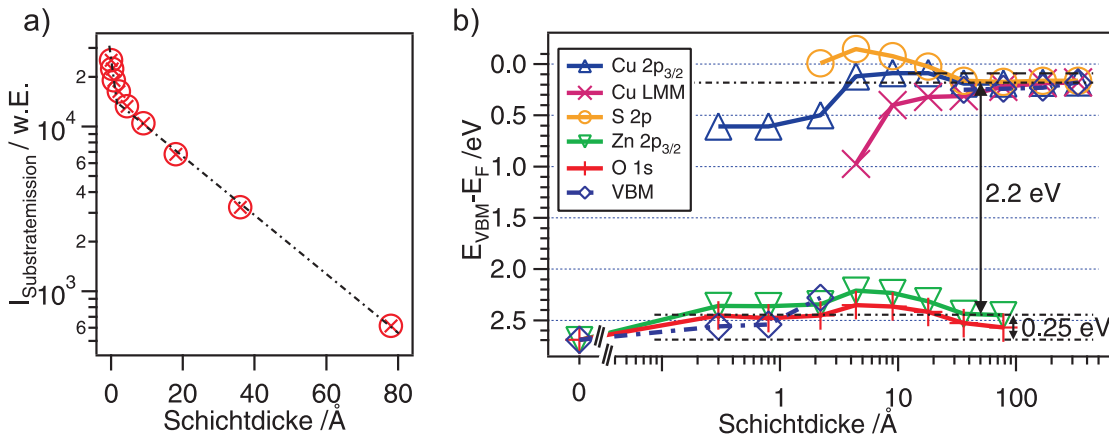


Abbildung 6.18.: a) Abschwächung der Substratmission mit zunehmender Schichtdicke: Dargestellt ist integrale Intensität der Zn $2p_{3/2}$ -Emission. b) Verlauf der Bindungsenergien für das ZnO/Cu₂S-Grenzflächenexperiment. Die Bindungsenergien sind bezogen auf das jeweilige VBM dargestellt.

reicht haben (Cu $2p_{3/2}$, Cu LMM, S 2p). Des Weiteren können keine Satelliten im Cu $2p_{3/2}$ -Spektrum nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass keine Oxidation des Kupfers an der Substratoberfläche stattfindet.

Durch Auswertung der Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien (vgl. Abbildung 6.18, b)) lässt sich die Bandverbiegung in Substrat sowie dünner Schicht bestimmen. Für das Zinkoxid ergibt sich so eine Bandverbiegung von 0,25 eV. Bei genauerer Betrachtung der Bindungsenergieverläufe fällt auf, dass sich abermals keine Bandverbiegung im Cu₂S feststellen lässt. Erst ab einer Schichtdicke von 9 Å verlaufen die Bindungsenergien der Cu $2p_{3/2}$ -, Cu LMM- sowie S 2p-Emissionslinien gleichförmig. Dies findet sich in guter Übereinstimmung mit der Abschwächung der Intensität der Substratmission (Abbildung 6.18, a)). Wie zuvor bei der CdS/Cu₂S-Grenzfläche beobachtet bildet sich erst nach Erreichen einer gewissen Mindestdschichtdicke die gewünschte Stöchiometrie aus, wobei die erforderliche Schichtdicke in Fall der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche ungleich kleiner ist. Dies kann verschiedene Ursachen haben, zum Einen die höhere Oberflächenrauigkeit der CdS- gegenüber der ZnO-Schicht [126], zum Anderen eine mögliche Diffusion von Cu-Ionen in die CdS-Schicht hinein. Letztere ist anhand der Messdaten allerdings nicht nachzuweisen.

Für die Bestimmung des Valenzbandoffsets wurde eine Schichtdicke von 36 Å gewählt. Dabei wurde die Bindungsenergiedifferenz der Cu $2p_{3/2}$ - sowie Zn $2p_{3/2}$ -Linien zu $\Delta BE = 88,9 \text{ eV}$ bestimmt. Die Bindungsenergien der Cu $2p_{3/2}$ - und

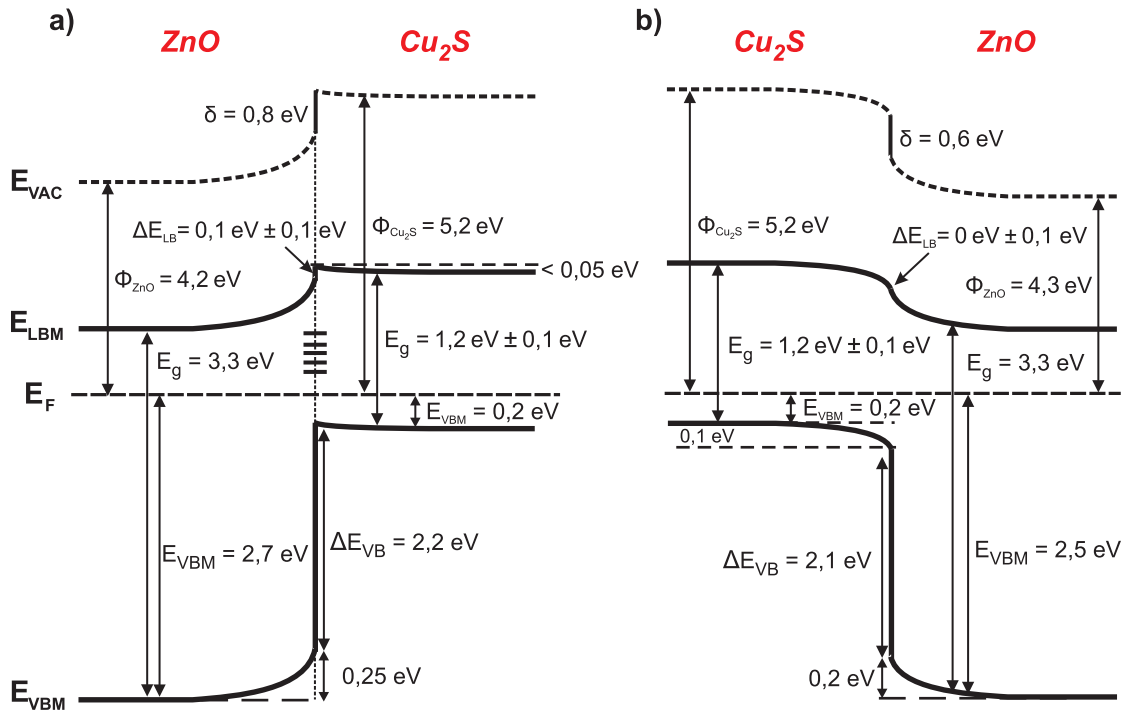


Abbildung 6.19.: a) Banddiagramm für die Deposition von Cu₂S auf ZnO. b) Banddiagramm für die sukzessive Abscheidung von ZnO auf einer dicken Cu₂S-Schicht.

Zn 2p_{3/2}-Rumpfniveaus in Bezug auf das jeweilige Valenzbandmaximum sind 932,7 eV respektive 1019,5 eV. Damit berechnet sich der Valenzbandoffset nach

$$\Delta E_{VB} = 1019,4 \text{ eV} - 932,7 \text{ eV} - 88,9 \text{ eV} = -2,2 \text{ eV}. \quad (6.9)$$

Analog zum Cu₂S/ZnO-Experiment berechnet sich die Leitungsband-Diskontinuität nach

$$\Delta E_{LB} = 3,3 \text{ eV} - 2,2 \text{ eV} - (1,2 \pm 0,1) \text{ eV} = (-0,1 \pm 0,1) \text{ eV}. \quad (6.10)$$

Bandanpassung an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche

Die experimentell bestimmten Banddiagramme sind in Abbildung 6.19 dargestellt. Die ermittelte Bandanpassung ist weitestgehend unabhängig von der Depositionsreihenfolge. Unabhängig von der Depositionsreihenfolge fällt die Bandverbiegung in der Cu₂S-Schicht sehr klein aus, wobei für die Deposition von ZnO auf Cu₂S eine geringfügig größere Bandverbiegung in der Cu₂S-Schicht bestimmt werden konnte. In der ZnO-Schicht kommt es zu einer Bandverbie-

gung von jeweils $\approx 0,2$ eV. In beiden Fällen wurde ein Valenzbandoffset von $\Delta E_{\text{VB}} \approx 2,1$ eV sowie ein Leitungsbandoffset von $\Delta E_{\text{LB}} \leq 0,1$ eV ermittelt. Bei der Abscheidung von Cu_2S auf ZnO ist jedoch erst ab Erreichen einer Schichtdicke von 9 \AA ein paralleler Verlauf der Bindungsenergien der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -, Cu LMM - sowie $\text{S } 2p$ -Emissionslinien zu beobachten. Insbesondere die Änderung des Augerparameters während der ersten Depositionsschritte impliziert die Bildung unterstöchiometrischer Fremdphasenanteile an der Grenzfläche.

Bei der photovoltaischen Anwendung bietet die geringe Leitungsband-Diskontinuität an der Grenzfläche optimale Bedingungen für eine verlustfreie Extraktion von Elektronen aus dem Absorber, während der große Valenzbandoffset zu eingeschränktem Minoritätsladungsträgertransport und somit reduzierter Grenzflächenrekombination führt. Es ist davon auszugehen, dass Einschlüsse elementaren Kupfers sowie geringfügige Fremdphasenanteile, unter der Auflösungsgrenze des Spektrometers, zu einem Pinning des Fermi-niveaus um $0,2$ eV oberhalb des Valenzbandmaximums führen. Dies findet sich in guter Übereinstimmung mit den gewonnenen Messdaten aus der Charakterisierung von Cu_2S -Schichten, welche bei Raumtemperatur prozessiert wurden. Hier führte erst ein nachträglicher Heizschritt nach der Abscheidung zu einem Ausheilen von Volumendefekten und einer Reduktion des Anteils elementaren Kupfers in den Schichten. Für die Durchführung eines Grenzflächenexperimentes und den damit verbundenen teilweise sehr geringen Schichtdicken ist dieser Depositionsschritt allerdings nicht praktikabel, da es bei den gewählten Heiztemperaturen einerseits zu einer Reevaporation des Materials, andererseits zu beschleunigter Cu -Diffusion in das Substratmaterial kommen kann.

Die Bestimmung der Austrittsarbeiten wurde durch den hohen Schichtwiderstand des Zinkoxids und die damit verbundene Aufladung bei der UPS-Messung erschwert. Die Austrittsarbeit der Cu_2S -Schicht konnte jeweils zu $\Phi_{\text{Cu}_2\text{S}} = 5,2$ eV bestimmt werden. Der für die ZnO ermittelte Wert betrug $\Phi_{\text{ZnO}} = 3,6$ eV respektive $\Phi_{\text{ZnO}} = 3,5$ eV. Dies liegt deutlich unter den Literaturwerten für vergleichbare Schichten [44, 164] und lässt somit auf eine Aufladung der Probe während der Messung schließen. Durch einen Abgleich der aus UPS sowie XPS ermittelten Valenzbandmaxima ist es jedoch möglich, die potentialbedingte Verschiebung der UP-Spektren zu korrigieren. Dies führt unabhängig von der Reihenfolge der Abscheidungen zu korrigierten Werten für die Austrittsarbeit des Zinkoxids von $\Phi_{\text{ZnO-korr.}} = 4,2$ eV beziehungsweise $\Phi_{\text{ZnO-korr.}} = 4,3$ eV. Die resultierenden Grenzflächendipole sind in Abbildung 6.19 dargestellt.

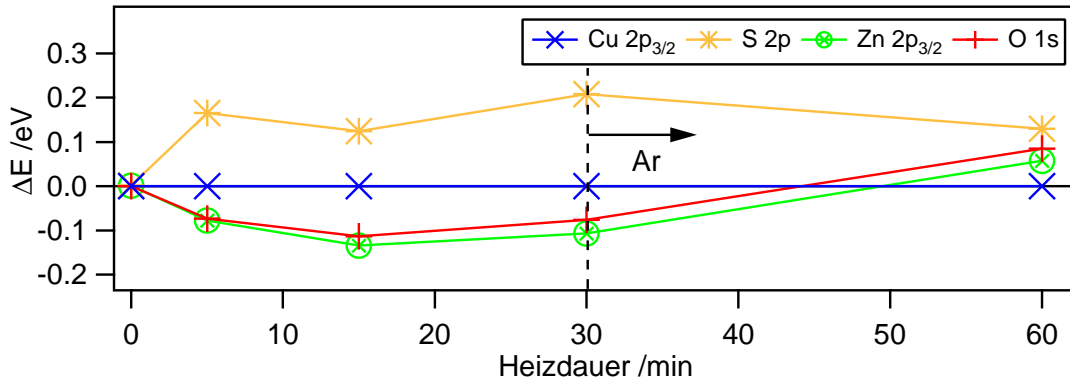


Abbildung 6.20.: Relativer Verlauf der Bindungsenergien für die thermische Nachbehandlung der $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnO}$ -Grenzfläche. Die Bindungsenergien sind bezogen auf die $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Linie dargestellt.

Thermische Nachbehandlung der $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnO}$ -Grenzfläche

Wie in Abschnitt 6.1 beschrieben begünstigt das Heizen der Cu_2S -Schichten nach der Abscheidung die Bildung phasenreinen Chalkosins. Es ist allerdings zu erwarten, dass sich durch den Heizschritt das Fermi-Level im ZnO verschiebt. Aufgrund des Fermi-Level-Pinnings im Cu_2S könnte sich dies auch auf die Bandanpassung an der Grenzfläche auswirken. Eine thermische Nachbehandlung der Cu_2S -Schichten könnte somit auch nach der Ausbildung des Kontakts zu einer Vergößerung der Leitungsband-Diskontinuität und somit einer Degradation der Solarzelle führen.

Um die Effekte dieser thermischen Nachbehandlung auf die Bandanpassung zu untersuchen, wurde ein Heizexperiment durchgeführt, bei dem eine dünne Schicht ZnO auf einem Cu_2S -Substrat abgeschieden wurde. Dabei wurde die Schichtdicke mit $d \approx 1 \text{ nm}$ so gewählt, dass sowohl die charakteristischen Emissionslinien von Cu_2S als auch von ZnO messbar waren. Die Probe wurde anschließend in mehreren Schritten bei $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ im Vakuum geheizt. Zunächst wurden Heizschritte von 5 min, 10 min sowie 15 min Dauer durchgeführt. Anschließend wurde die Probe nochmals 30 min in reduzierender Argon-Atmosphäre erhitzt. Nach jedem Heizschritt wurden die Bindungsenergien der charakteristischen Emissionslinien ausgewertet. Abbildung 6.20 zeigt den relativen Verlauf der Bindungsenergien bezogen auf die $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Linie mit zunehmender Heizdauer. Es kann festgestellt werden, dass sich die Bindungsenergie-differenzen nur unwesentlich ändern. Dabei bleibt unklar, welchen Anteil an der Verschiebung der Bindungsenergien dem Cu_2S -Substrat beziehungsweise der dünnen ZnO-Schicht zuzuordnen ist, da die jeweiligen Valenzbandmaxima unbekannt sind. Inwiefern sich die Dotierungen sowie Bandverbiegungen in Cu_2S - sowie ZnO-Schicht verändern lässt sich aus den gewonnenen Daten daher nicht ermitteln. Für den Fall einer Änderung des Valenzbandoffset sollten sich

die Bindungsenergien der Spektren jedoch relativ zueinander verschieben, was hier nicht der Fall ist. Für die Bindungsenergiedifferenz zwischen Cu 2p_{3/2}- und S 2p-Linie ist eine einmalige Veränderung bei erstmaligem Heizen zu verzeichnen, die durch eine geringfügige Änderung der Stöchiometrie beim Aufheizen zu erklären ist. Anschließend verlaufen die Bindungsenergien der Cu₂S-Schicht nahezu parallel.

Die Zn 2p_{3/2}- sowie O 1s-Linie zeigen gleichermaßen eine geringfügige Verschiebung gegenüber der Cu 2p_{3/2}-Emission. Diese beträgt -0.1 eV beim Heizen im Vakuum beziehungsweise 0,2 eV beim Heizen in Argon-Atmosphäre.

Eine größere Änderung des Valenzbandoffsets von über $\Delta E_{VB} \geq 0,2$ eV kann daher ausgeschlossen werden. Dies kann zweierlei Ursachen haben: Entweder wurde durch das Heizen keine erhöhte Dotierung im ZnO erreicht oder es wurden Volumendefekte im Cu₂S ausgeheilt, so dass hier nun eine größere Bandverbiegung möglich ist. Somit würde sich einerseits der Schichtwiderstand des ZnO reduzieren und andererseits das eingebaute Potential der Solarzelle erhöhen.

6.2.2 Experimente zum Rückkontakt

Neben dem konventionellen Gold-Rückkontakt galt es auch die Eignung von Kupfer(I)Oxid als Rückkontakt zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die Bandanpassungen der $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ - sowie der $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Au}$ -Grenzflächen experimentell bestimmt.

Die $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzfläche

Zur Untersuchung der $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzfläche wurden erneut zwei Grenzflächenexperimente durchgeführt. Zunächst wurde die Grenzfläche für den Fall der Abscheidung von Cu_2O auf Cu_2S untersucht, anschließend in umgekehrter Reihenfolge. Die Deposition der Schichten wurde vollständig am DAISY-MAT durchgeführt, so dass die Experimente in-situ ablaufen konnten. Die Depositionsbedingungen für die Cu_2S -Schichten wurden dabei entsprechend des $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnO}$ -Grenzflächenexperiments (vgl. Abschnitt 6.2.1) gewählt. Für die Deposition der Cu_2O -Schichten wurden die in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Depositionsbedingungen verwendet. Bei der Wahl des geeigneten Sauerstoffanteils im Prozessgas wurde auf die Expertise aus anderen Experimenten zu Cu_2O zurückgegriffen (vgl. Abschnitt 7). Zum Zeitpunkt des Grenzflächenexperiments wurde zur Herstellung phasenreinen Kupfer(I)Oxids ein Sauerstoffanteil von 3,7 % benötigt. Bei der Deposition des Cu_2O -Rückkontakts auf einer $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Solarzelle ist es notwendig mit geringen Substrattemperaturen zu arbeiten, um eine Degradation des Frontkontakts zu vermeiden. Die Abscheidung der Cu_2O -Schicht erfolgte daher bei Raumtemperatur sowie ohne nachfolgenden Heizschritt um eine entsprechende Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Deposition von Cu_2O auf Cu_2S

Im ersten Experiment wurde Cu_2O sukzessiv auf einer dicken Cu_2S -Schicht deponiert. Um eine Kontamination der Probe vor oder während der Durchführung auszuschließen wurden nach jedem Schritt XP-Übersichtsspektren aufgenommen. Zur Bestimmung der Bandanpassung wurden Detailspektren der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -, Cu LMM -, $\text{S } 2p$ - und $\text{O } 1s$ -Emissionslinien sowie des Valenzbandes aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6.21 zu sehen. Eine Besonderheit bei der Auswertung dieses Experimentes beruht auf der Tatsache, dass die $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Emissionslinie in Form, Intensität sowie energetischer Lage nahezu unverändert für alle Schichtdicken bleibt. Eine Bildung von CuO an der Probenoberfläche kann anhand der fehlenden Satelliten im $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Spektrum ausgeschlossen werden. Lediglich eine geringfügige Verschiebung der Bindungsenergie ist zu beobachten. Ein Anrei-

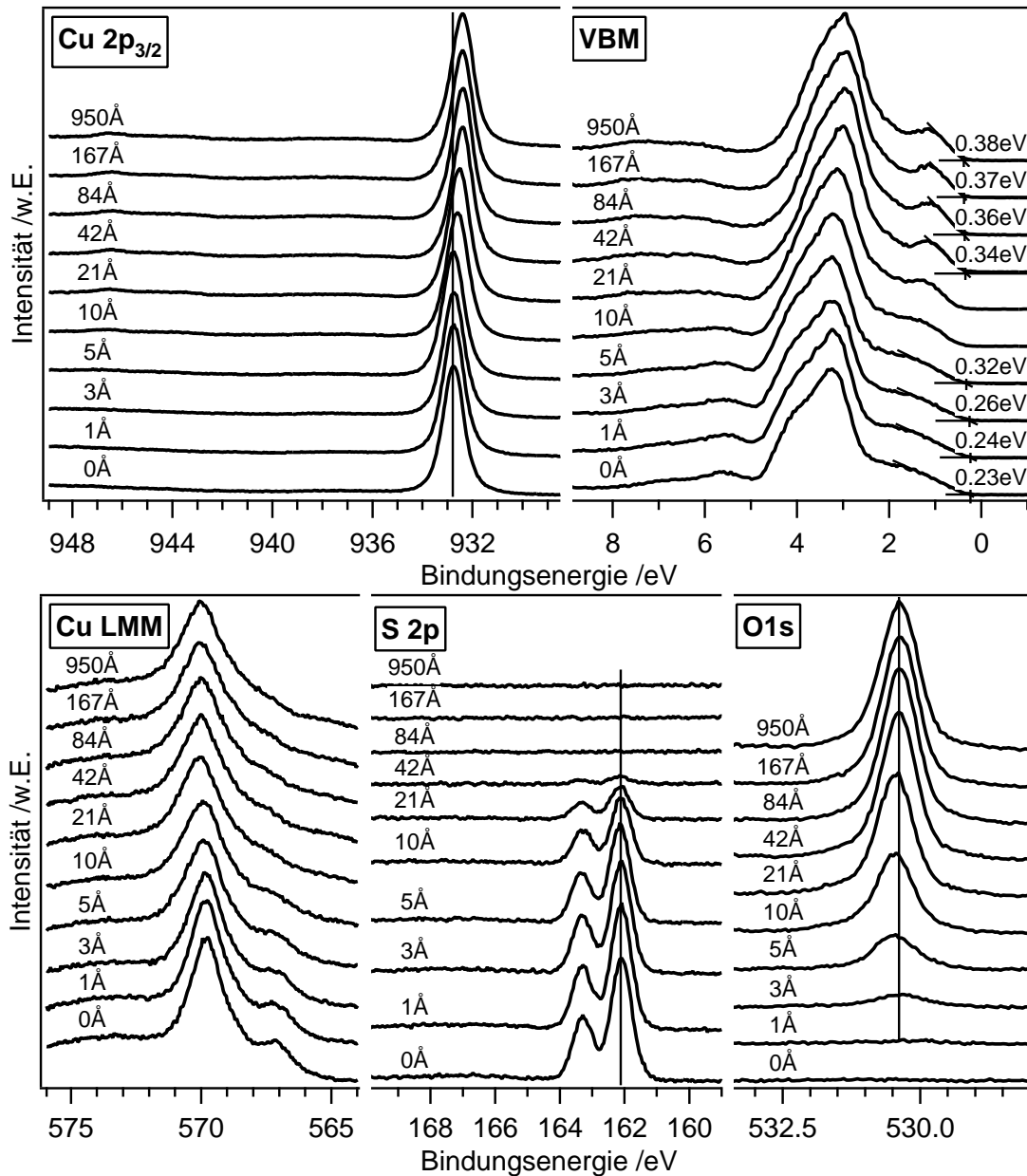


Abbildung 6.21.: Detailspektren für das $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzflächenexperiment.

cherung elementaren Kupfers auf der Probenoberfläche kann anhand der Form des Cu LMM-Spektrums ausgeschlossen werden. Hier wäre gegebenenfalls eine charakteristische Schulter bei einer Bindungsenergie von 568 eV zu sehen.

Eine Auswertung der Bindungsenergien ist in Abbildung 6.22 dargestellt. Bei mittleren Schichtdicken tragen sowohl Cu_2S als auch Cu_2O zum $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Spektrum bei. Daher muss für die Bestimmung der Bandanpassung besonderes Augenmerk auf die S 2p- sowie die O 1s-Spektren gelegt werden. Die Bindungs-

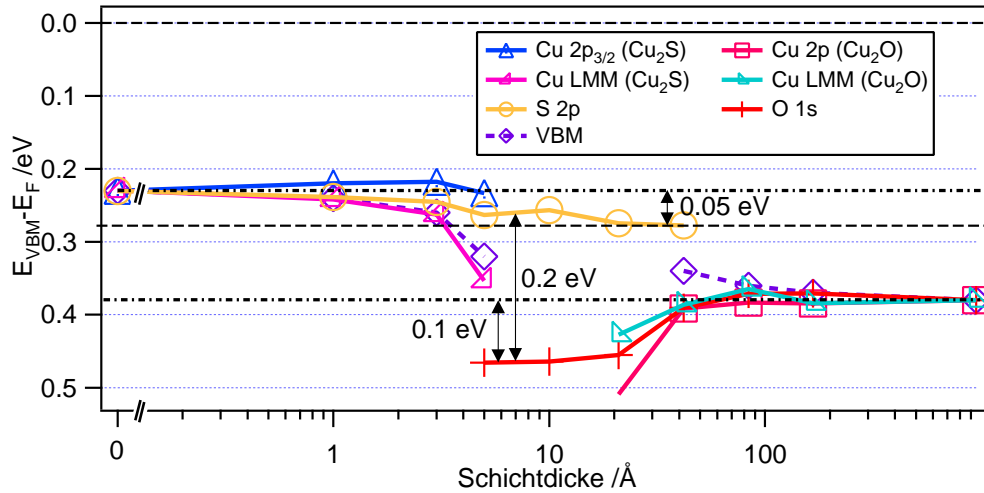


Abbildung 6.22.: Verlauf der Bindungsenergien für das $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzflächenexperiment. Die Bindungsenergien sind bezogen auf das jeweilige VBM dargestellt.

energieverläufe der S 2p- sowie O 1s-Linie zeigen Verschiebungen von 0,05 eV beziehungsweise 0,1 eV was einer sehr geringen Bandverbiegung von jeweils 0,05 eV entspricht.

Der Valenzbandoffset wird für eine Schichtdicke von 10 Å anhand der Bindungsenergiedifferenz der S 2p- sowie O 1s-Linien ($\Delta\text{BE} = -368,3 \text{ eV}$) bestimmt. Mit den Bindungsenergien der Rumpfniveaus bezogen auf das jeweilige VBM (S 2p: 161,9 eV, O 1s: 530 eV) ergibt sich für den Valenzbandoffset:

$$\Delta E_{\text{VB}} = 161,9 \text{ eV} - 530 \text{ eV} + 368,3 \text{ eV} = 0,2 \text{ eV}. \quad (6.11)$$

Daraus folgt mit den Bandlücken aus der Literatur (Cu_2S : $(1,2 \pm 0,1) \text{ eV}$, Cu_2O : $2,1 \text{ eV}$ [43, 165]):

$$\Delta E_{\text{LB}} = (1,2 \pm 0,1) \text{ eV} + 0,2 \text{ eV} - 2,1 \text{ eV} = -(0,7 \pm 0,1) \text{ eV}. \quad (6.12)$$

Deposition von Cu_2S auf Cu_2O

Das Grenzflächenexperiment für den Fall einer Cu_2S -Deposition auf Cu_2O erfolgte analog zum zuvor beschriebenen Experiment in umgekehrter Reihenfolge. Während Kontaminationen mittels XP-Übersichtsspektren ausgeschlossen wurden, dienten XP-Detailspektren zur Bestimmung der Bandanpassung. Eine Darstellung der verschiedenen Detailspektren findet sich in Abbildung 6.23. Es lässt sich anders als beim zuvor beschriebenen Experiment für geringe Schichtdicken

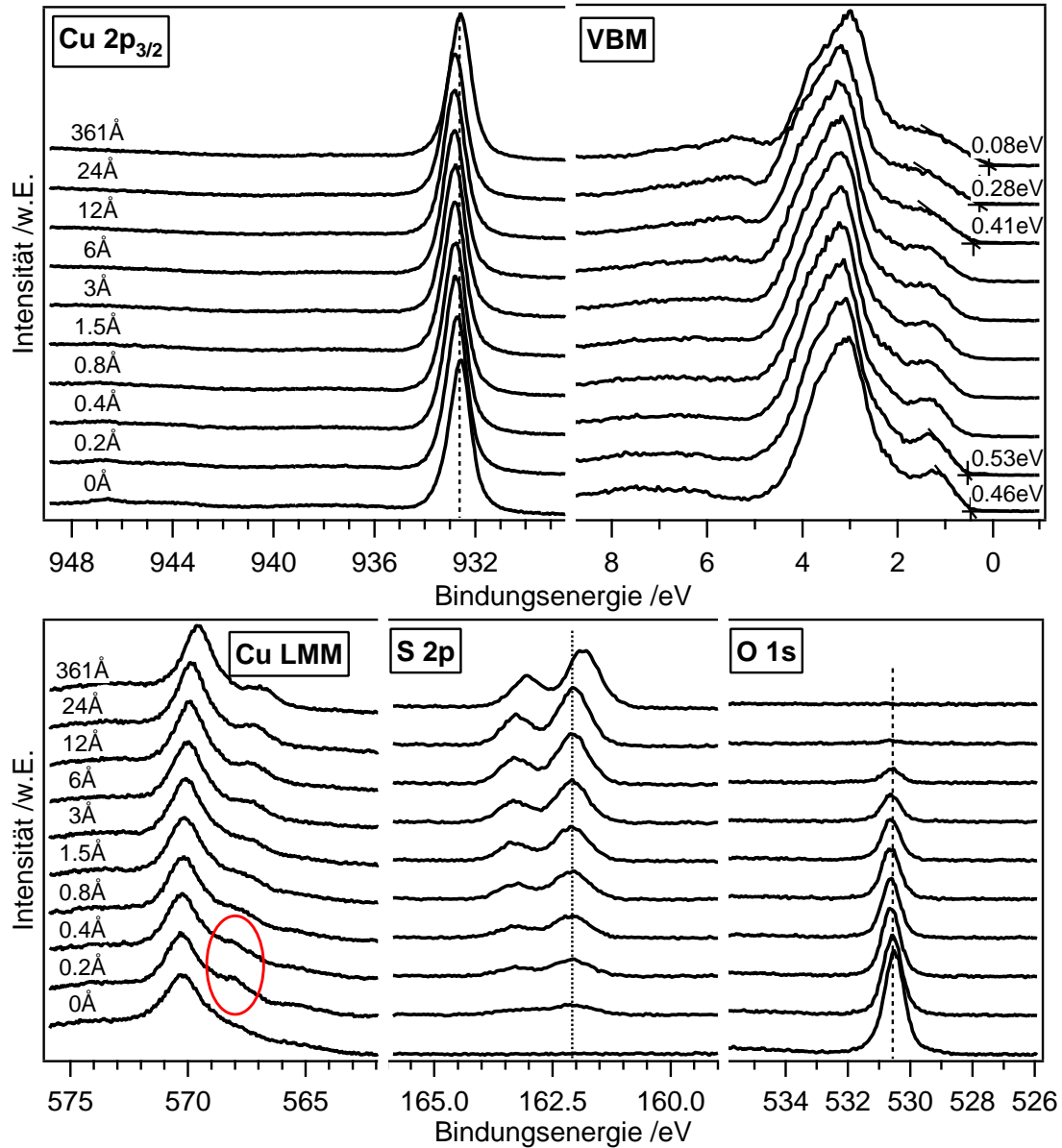


Abbildung 6.23.: Detailspektren für das $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzflächenexperiment.

eine Schulter im Cu LMM-Spektrum beobachten. Diese Schulter bei 568 eV ist ein Indiz für Anteile elementaren Kupfers und lässt sich durch die sehr geringen Schichtdicken sowie die niedrigen Abscheidetemperaturen erklären, bei denen es während der Cu_2S -Deposition erst nach Erreichen einer dichten Schicht auf der Probenoberfläche zu einer Ausbildung der gewünschten Stöchiometrie kommt. Dieses Phänomen wurde in verstärkter Form auch für die Abscheidung von Cu_2S auf ZnO sowie CdS beobachtet (vgl. Abschnitt 6.2.1).

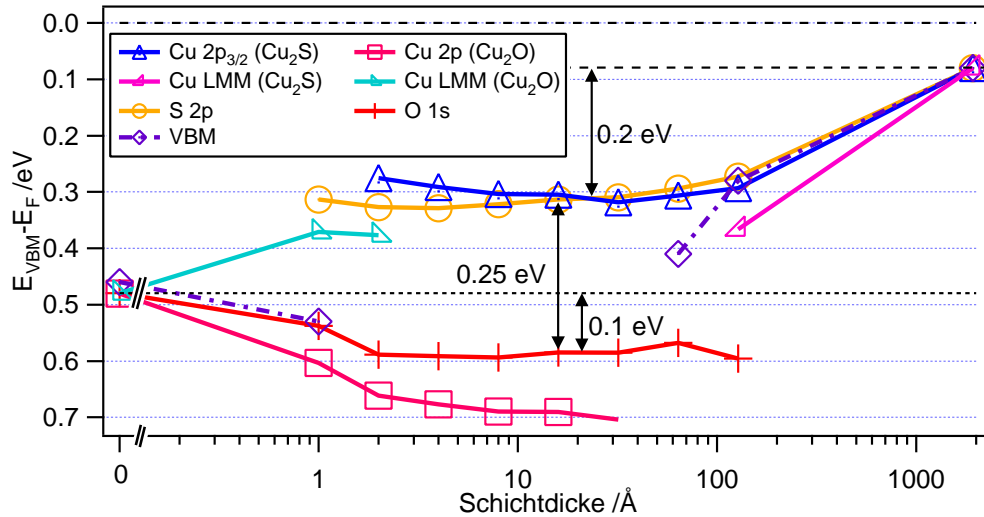


Abbildung 6.24.: Verlauf der Bindungsenergien für das $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzflächenexperiment. Die Bindungsenergien sind bezogen auf das jeweilige VBM dargestellt.

Die Bindungsenergieverläufe der einzelnen Spektren sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Die Bindungsenergien der O 1s- und der S 2p-Linie schieben im Verlauf des Experiments um 0,1 eV beziehungsweise 0,2 eV. Da die Verschiebung der S 2p-Linie erst nach Ausbildung der Bandverbiegung im Substrat beginnt, entspricht dies einer Bandverbiegung von 0,1 eV im Cu_2O -Substrat sowie einer Bandverbiegung von 0,2 eV in der Cu_2S -Schicht.

Der Valenzbandoffset wird für eine Schichtdicke von 12 Å bestimmt. Die Bindungsenergie Differenz zwischen der O 1s- sowie der S 2p-Linie beträgt an dieser Stelle $\Delta\text{BE} = 368,5 \text{ eV}$. Mit den Bindungsenergien der Rumpfniveaus bezogen auf das jeweilige VBM (O 1s: 530,1 eV, S 2p: 161,8 eV) berechnet sich der Valenzbandoffset zu:

$$\Delta E_{\text{VB}} = 530,1 \text{ eV} - 161,8 \text{ eV} - 368,3 \text{ eV} = -0,2 \text{ eV}. \quad (6.13)$$

Daraus folgt analog zur $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnO}$ -Grenzfläche für die Leitungsband-Diskontinuität:

$$\Delta E_{\text{LB}} = 2,1 \text{ eV} - 0,2 \text{ eV} - (1,2 \pm 0,1) \text{ eV} = (0,7 \pm 0,1) \text{ eV}. \quad (6.14)$$

Bandanpassung an der $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzfläche

Abbildung 6.25 zeigt die experimentell bestimmten Banddiagramme für die $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzfläche. Die Bandanpassung weist für die verschiedenen Depo-

sitionsreihenfolgen nur marginale Unterschiede auf. Die ausgebildeten Bandverbiegungen sind für beide Experimente als gering zu betrachten. Lediglich für die Abscheidung von Cu_2S auf Cu_2O erreicht diese im Cu_2S einen Wert von 0,2 eV. Für beide Bandanpassungen ergibt sich ein Valenzbandoffset von $\Delta E_{\text{VB}} \approx 0,2$ eV. Dieser wirkt als Barriere für den Lochtransport vom Cu_2S -Absorber in den Cu_2O -Rückkontakt. Die hohe Leitungsband-Diskontinuität von $\Delta E_{\text{LB}} = 0,7$ eV hingegen bietet eine Barriere für den Minoritätsladungsträger-, bzw. Elektronentransport in Richtung Rückkontakt und vermindert so unerwünschte Rekombinationsprozesse an der Grenzfläche.

Durch Messung von UP-Spektren zu Beginn und am Ende der jeweiligen Experimente wurde zudem die Austrittsarbeit der Schichten bestimmt. Auf diese Weise war es möglich, den Grenzflächendipol für beide Grenzflächen zu bestimmen. Die hohen Werte von 0,4 eV bzw. 0,55 eV lassen auf eine hohe Dichte von Grenzflächendefekten schließen, was sich mit den Ergebnissen der anderen Grenzflächenexperimente deckt und sich ebenfalls in den schwach ausgeprägten Bandverbiegungen widerspiegelt.

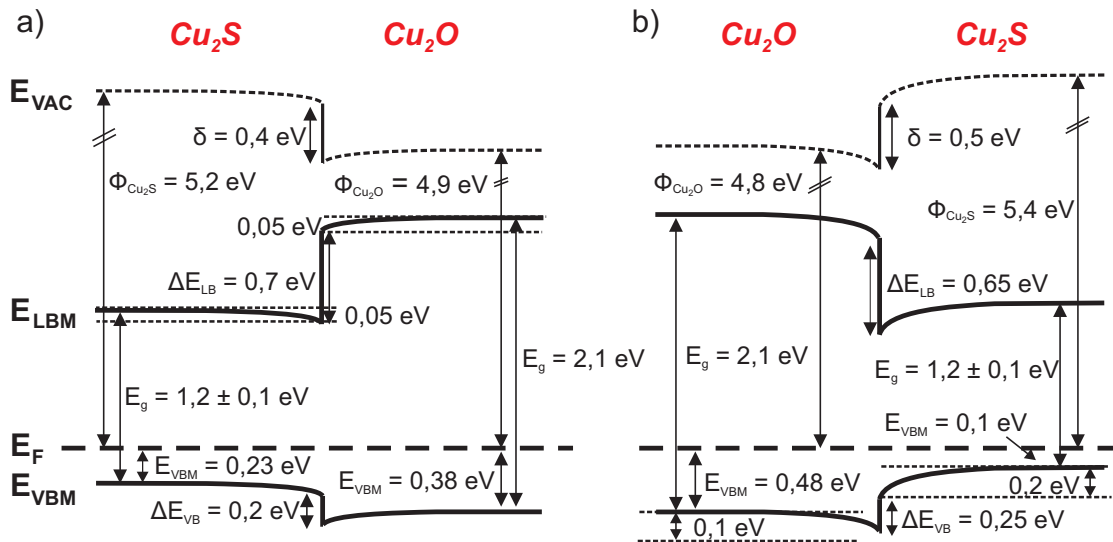


Abbildung 6.25.: a) Banddiagramm für die Deposition von Cu_2O auf Cu_2S . b) Banddiagramm für die Abscheidung von Cu_2S auf Cu_2O .

Später durchgeführte Grenzflächenexperimente mit Cu_2O (vgl. Abschnitt 7.2) lieferten die Erkenntnis, dass die Ausbildung einer Bandverbiegung in der Cu_2O -Schicht maßgeblich durch die Wahl der Depositionsbedingungen beeinflusst werden kann. So wurde festgestellt, dass unter zu reduzierenden Bedingungen abgeschiedene Cu_2O -Schichten verstärkt Fermi-Level-Pinning zeigen. Schichten, die bei höheren Sauerstoffpartialdrücken abgeschieden wurden, hingegen erlauben bei der Kontaktbildung niedrigere Werte für das VBM. Dieses Phänomen wird an der entsprechenden Stelle (vgl. Kapitel 7.2.1) ausführlicher beschrieben.

Es ist davon auszugehen, dass die Abscheidung der Cu_2O -Schichten bei höheren Sauerstoffpartialdrücken im gegebenen Fall zu einer Vergrößerung der Bandverbiegung in der Cu_2O -Schicht und somit zu einer Reduktion des Valenzbandoffsets führen würde. Hall-Messungen an Cu_2O -Schichten auf Glas zeigten zudem eine signifikante Verbesserung der Transporteigenschaften für Schichten, die bei höherem Sauerstoffgehalt abgeschieden wurden (vgl. Kapitel 7.1.4).

Die $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Au}$ -Grenzfläche

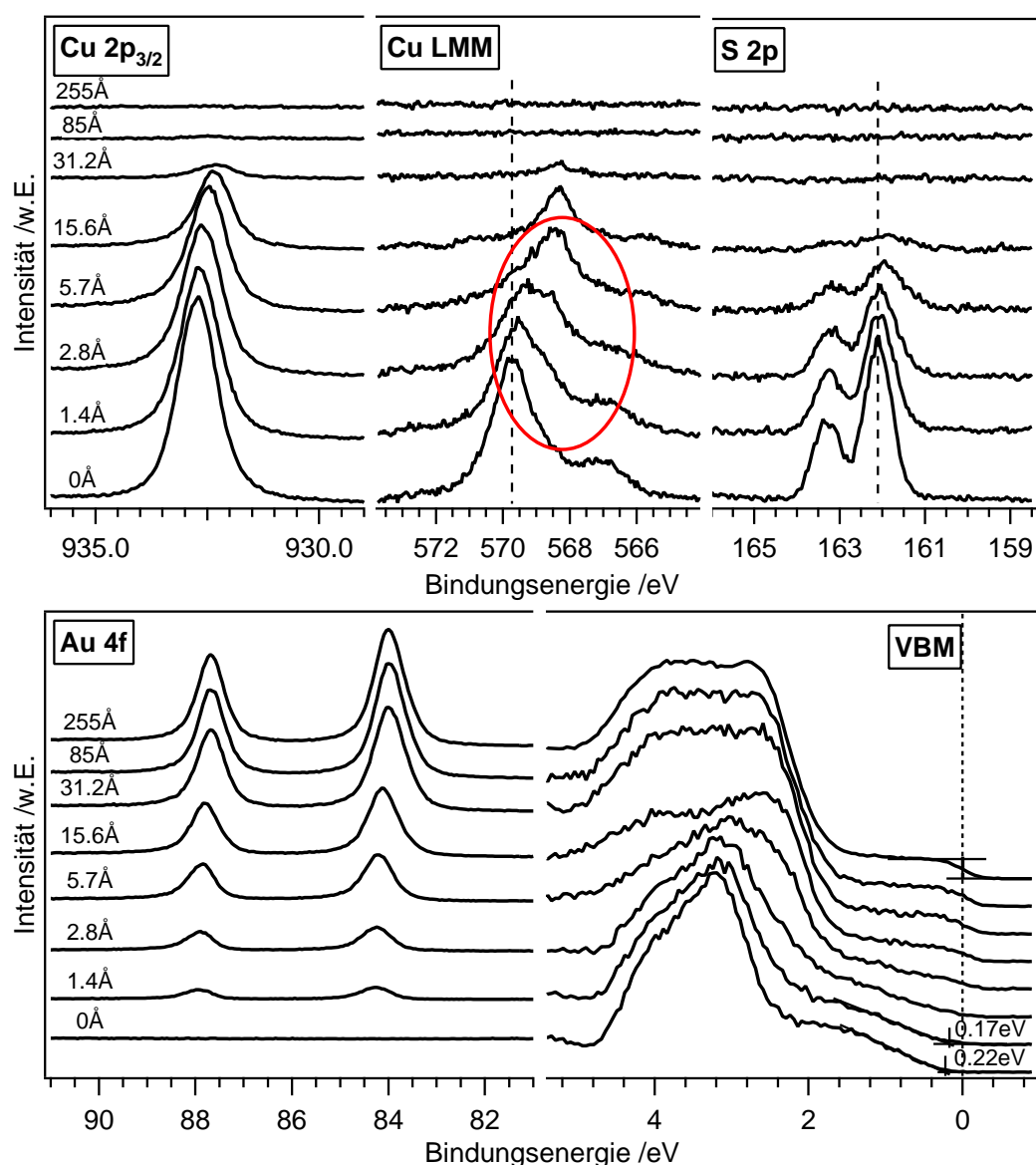


Abbildung 6.26.: *Detailsspektren für das $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Au}$ -Grenzflächenexperiment.*

Um Vergleiche zwischen dem oben diskutierten Cu₂O- sowie dem konventionellen Gold-Rückkontakt anstellen zu können, wurde in einem weiteren Grenzflächenexperiment die Bandanpassung an der Cu₂S/Au Grenzfläche untersucht. Typischerweise findet die Deposition des Gold-Rückkontaktes bei der Solarzellenherstellung im Fachgebiet Oberflächenforschung ex-situ statt (vgl. Abschnitt 5.3). Um Kontaminationen der Probenoberfläche zu vermeiden, wurde das nachfolgend beschriebene Grenzflächenexperiment allerdings in-situ durchgeführt. Die Abscheidung der dünnen Goldschicht geschah dabei durch DC-Magnetron-Kathodenzerstäubung in der Oxid I-Sputterkammer des DAISY-MAT. Als Prozessgas wurde reines Argon verwendet, der Kammerdruck während der Abscheidung betrug dabei $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Abscheidung fand bei Raumtemperatur statt, wobei ein Aufheizen der Schicht während des Depositionsvorgangs nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Depositionsparameter der dicken Cu₂S-Schicht, die als Substrat für das Experiment dient, wurden entsprechend der Grenzflächenexperimente zur Cu₂S/ZnO-Grenzfläche sowie Cu₂S/Cu₂O-Grenzfläche gewählt. Auf ein anschließendes Heizen der Probe nach der Abscheidung wurde verzichtet.

Neben XP-Übersichtsspektren wurden nach jedem Depositionsschritt Detailspektren der Cu 2p_{3/2}-, Cu LMM-, S 2p, Au 4f_{3/2}-Linien sowie des Valenzbandes aufgenommen. Die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 6.26 dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt die Intensität der Au 4f-Linie mit zunehmender Schichtdicke stetig zu. Auffällig ist jedoch eine stärkere Abschwächung der S 2p-Emission im Vergleich zur Cu 2p_{3/2}-Linie. Durch Bestimmung des atomaren Verhältnisses von Kupfer zu Schwefel lässt sich dieser Eindruck bestätigen. Dieses liegt zu Beginn des Experiments bei $x = 2,2$ und verschiebt sich mit zunehmender Schichtdicke zu kupferreicheren Verbindungen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass durch die stark unterschiedlichen Bindungsenergien der Emissionslinien und die daraus resultierende Differenz in den mittleren freien Weglängen ($\lambda_{\text{Cu } 2p_{3/2}} = 0,935 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{S } 2p} = 1,72 \text{ nm}$ [166]) bereits ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche eine Änderung des Intensitätsverhältnisses von Cu 2p_{3/2}- zu S 2p-Linie zu erwarten ist. Nach Gleichung 3.9 und 3.10 ergibt sich für einen Detektionswinkel von 45° für die Änderung des atomaren Verhältnisses bei zunehmender Abschwächung der Substratmission:

$$X(d) = X_0 \cdot e^{d / \sin 45 [1/\lambda_{\text{S } 2p} - 1/\lambda_{\text{Cu } 2p_{3/2}}]}. \quad (6.15)$$

Hierbei entspricht X_0 der Stöchiometrie des Substrates sowie d der Schichtdicke in nm. Eine Gegenüberstellung des experimentell bestimmten Cu:S Verhältnisses, sowie des in Gleichung 6.15 beschriebenen Trends ist in Abbildung 6.27 a) dargestellt. Bereits für geringe Gold-Schichtdicken von wenigen Ångström ist eine deutliche Überhöhung des Kupferanteils zu verzeichnen.

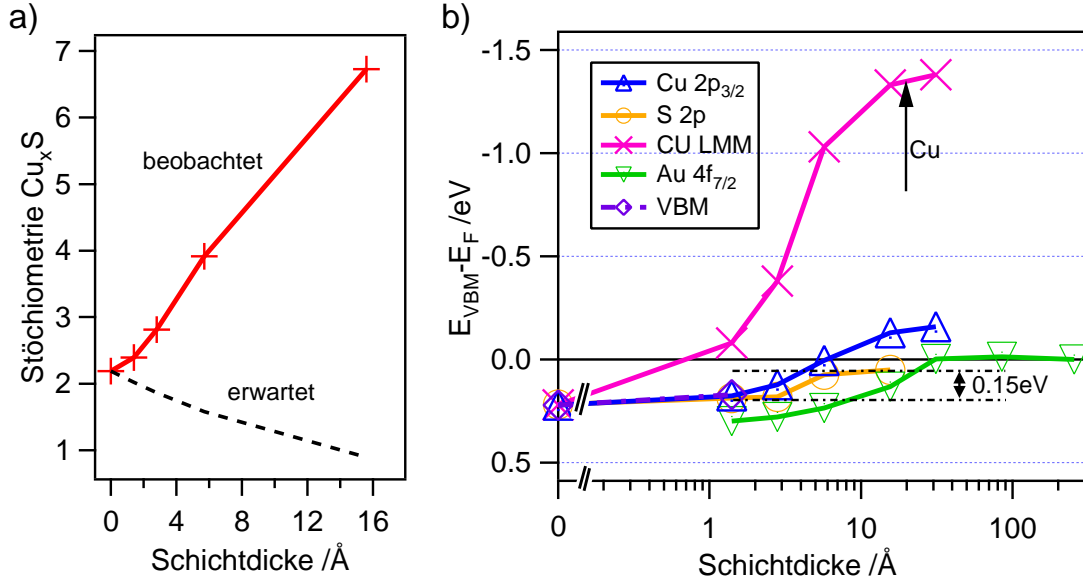


Abbildung 6.27.: a): Darstellung des atomaren Verhältnisses von Kupfer zu Schwefel gegenüber der methodisch bedingten Änderung des Intensitätsverhältnisses von $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - zu $\text{S } 2p$ -Linie (schwarz gestrichelt) bei zunehmender Schichtdicke. b): Verlauf der Bindungsenergien für das $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Au}$ -Grenzflächenexperiment. Die Bindungsenergien sind bezogen auf das jeweilige VBM dargestellt.

Ein weiteres Indiz für eine Reduktion der Probenoberfläche zu elementarem Kupfer findet sich im Spektrum der Cu LMM -Linie, deren Bindungsenergie sich mit zunehmender Schichtdicke zu niedrigeren Bindungsenergien um 568 eV verschiebt. Durch die geringe Lösungswärme von Cu in Au ($\Delta H = -30 \text{ kJ/mol}$ [167]) ist mit der Reduktion der Probenoberfläche, und der damit verbundenen Bildung elementaren Kupfers, die Bildung einer Cu-Au-Legierung möglich. Zudem muss durch die bei der Abscheidung auftretende Kondensationswärme lokal mit einer Erwärmung des Substrats gerechnet werden.

Für die Bestimmung der Barrierenhöhe an der Grenzfläche ist eine Auswertung der Bindungsenergieverläufe nötig. Eine Darstellung der Bindungsenergieverläufe der charakteristischen Emissionslinien ist in Abbildung 6.27 b) zu sehen. Die Auswertung des Verlaufs der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Bindungsenergie ist durch die ausgeprägte Grenzflächenreaktion erschwert. Anhand der Verschiebung der $\text{S } 2p$ -Linie lässt sich jedoch eine Bandverbiegung in der Cu_2S -Schicht von $\approx 0,15 \text{ eV}$ feststellen. Zudem weist der Verlauf der $\text{S } 2p$ -Bindungsenergie keine Diskontinuitäten auf. Somit kann die Barrierenhöhe an der Grenzfläche zu $\Phi_{\text{B}}(\text{Cu}_2\text{S}/\text{Au}) = 0 \text{ eV}$ bestimmt werden.

6.2.3 Diskussion der Grenzflächenexperimente

Mit den zuvor bestimmten Bandanpassungen der einzelnen Grenzflächen lassen sich weiterführend die Banddiagramme verschiedener Devicestrukturen diskutieren. Neben Überlegungen zu den bekannten CdS/Cu₂S-Solarzellenstrukturen richtet sich das Hauptaugenmerk auf alternative Konzepte auf Basis des ZnO/Cu₂S-Heterokontaktes.

CdS/Cu₂S-Strukturen

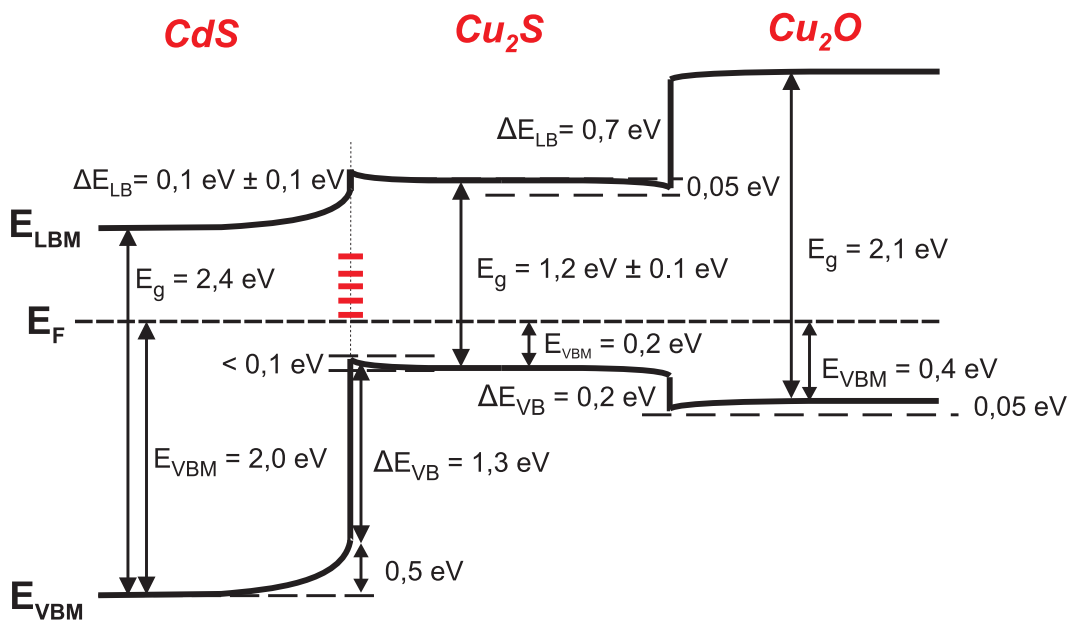


Abbildung 6.28.: Experimentell bestimmtes Banddiagramm für die CdS/Cu₂S/Cu₂O-Devicestruktur.

Für eine exemplarische Diskussion der Bandstruktur wurde eine CdS/Cu₂S/Cu₂O-Devicestruktur in Superstrat-Konfiguration gewählt. Das vollständige Banddiagramm ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Bei der Bestimmung der Bandanpassung an der CdS/Cu₂S-Grenzfläche ergeben sich ideale Voraussetzungen für den Einsatz von CdS als Frontkontakt in Cu₂S-Solarzellen. Eine geringe Leitungsband-Diskontinuität minimiert Verluste bei der Ladungsträgerextraktion aus dem Absorber. Der große Valenzbandoffset bietet eine Diffusionsbarriere für Minoritätsladungsträger. Die Bandverbiegung von 0,5 eV in der CdS-Fensterschicht begünstigt die Ladungsträgertrennung am Frontkontakt. Für die Abscheidung von Cu₂S auf CdS konnte jedoch eine deutliche Grenzflächenreaktion beobachtet werden, die zur Ausbildung von Grenzflächendefekten führt, weshalb die Abscheidung in umgekehrter Reihenfolge zu bevorzugen ist.

Am Rückkontakt bleibt ebenfalls ein gewisses Optimierungspotential bestehen. Neben einem hohen Leitungsbandoffset, der sich vorteilhaft auf die Effizienz der Solarzelle auswirken sollte, ist auch ein geringer Valenzbandoffset von $\Delta E_{VB}=0,2\text{ eV}$ zu verzeichnen, der als Barriere für den Lochtransport vom Absorber in den Rückkontakt fungiert. Hier könnten oxidierende Bedingungen bei der Deposition der Cu_2O -Schicht zu einer Reduktion der Barrierenhöhe führen. Die Ausbildung eines Grenzflächendipols lässt zudem auf eine erhöhte Konzentration von Grenzflächenzuständen schließen. Dies kann mitunter durch eine hohe Defektdichte in der Cu_2S -Schicht bedingt sein, welche ebenfalls die Ausbildung einer ausgeprägten Bandverbiegung verhindert. Eine mögliche Lösung für diese Problematik könnte ein nachträgliches Heizen der Solarzelle sein, bei der es zur Ausheilung von Defekten sowie einer Interdiffusion an den jeweiligen Grenzflächen kommen kann [48].

Ganzheitlich betrachtet bietet die $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Devicestruktur eine Bandanpassung, die sich näherungsweise durch die in Kapitel 2.2.2 behandelte PIN-Struktur beschreiben lässt. Die Ausbildung entsprechender Diffusionsbarrieren an Front- und Rückkontakt soll die Verwendung schwach dotierter Absorbermaterialien ermöglichen [25].

In diesem Zusammenhang stellen die hohe Volumendefektdichte und die damit verbundene geringe Diffusionslänge in den bei RT abgeschiedenen Cu_2S -Schichten einen limitierenden Faktor für die Effizienz der Solarzelle dar. Zudem ist im dargestellten Fall aufgrund mangelnder Bandverbiegung kein eingebautes Potential für die Cu_2S -Schicht zu verzeichnen. Somit ist die offene Klemmspannung der Zelle durch die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus unter Beleuchtung begrenzt [25]. Diese kann sowohl durch Pinningeffekte am Frontkontakt als auch durch eine Rekombination an Volumendefekten begrenzt werden.

$\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Strukturen

Eine vielversprechende Alternative für die Fensterschicht ist mit ZnO gegeben. In Kombination mit einem Cu_2O -Rückkontakt lassen sich Banddiagramme realisieren, die ähnlich zur ebenda diskutierten $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Struktur eine Barrierenausbildung gemäß der PIN-Struktur aufweisen. Abbildung 6.29 zeigt das Banddiagramm einer $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Struktur in Superstratkonfiguration.

Während die Leitungsband-Diskontinuität einen sehr geringen Wert von $\Delta E_{LB}=0,1\text{ eV}$ aufweist, wird im ZnO eine geringere Bandverbiegung von lediglich $0,25\text{ eV}$ verzeichnet. An dieser Stelle würde eine größere Bandverbiegung eine effiziente Ladungsträgertrennung am Frontkontakt ermöglichen und unerwünschte Rekombinationsprozesse reduzieren. In Grenzflächenexperimenten zum $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Heterokontakt konnte festgestellt werden, dass eine Abscheidung des ZnO unter reduzierenden Bedingungen zu weniger ausgeprägten

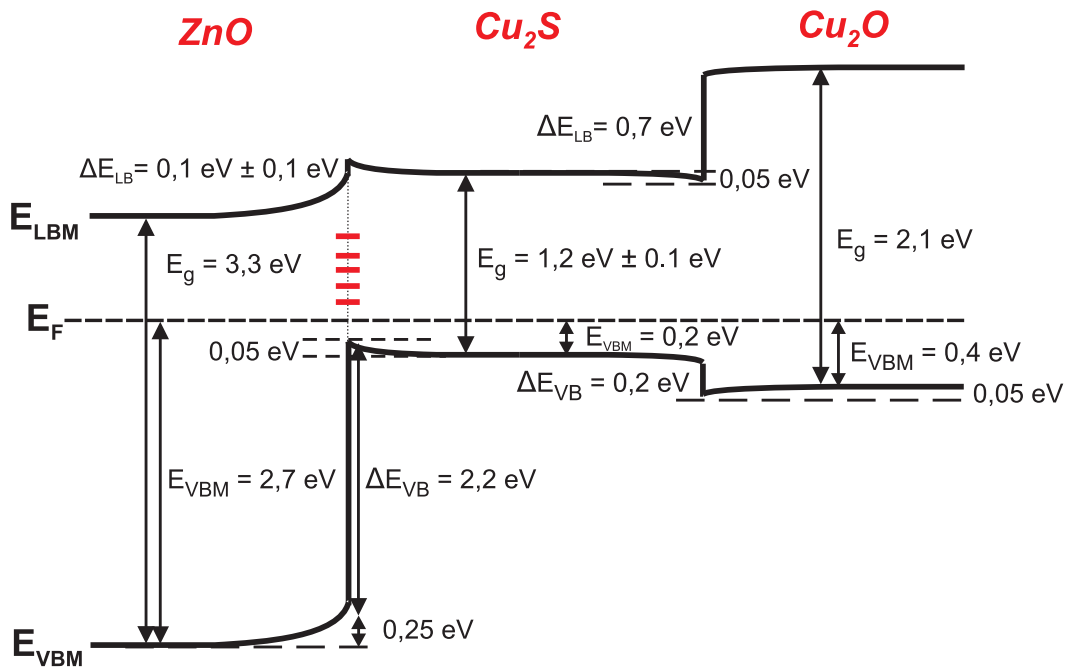


Abbildung 6.29.: Experimentell bestimmtes Banddiagramm für die ZnO/Cu₂S/Cu₂O-Devicestruktur.

Bandverbiegungen führt (vgl. Kapitel 7.2.1). Gerade bei der Prozessierung von Solarzellen in Substratzellen sollte daher der Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung geringfügig erhöht werden, da hier die unerwünschte Oxidation der Cu₂S-Oberfläche während der Abscheidung ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich wurde der Einfluss eines nachträglichen Heizschrittes auf die Bandanpassung an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche untersucht, insbesondere ob sich durch das beobachtete Fermi-Level-Pinning im Cu₂S bei veränderter Dotierung der ZnO-Schicht auch die Werte für Valenzbandoffset sowie Leitungsbandoffset ändern. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Änderungen in der Bandanpassung auf eine eventuell vergrößerte Bandverbiegung im Cu₂S beschränken. Eine übermäßige Erhöhung des Valenzbandoffsets ist nicht zu erwarten. Analog zur CdS/Cu₂S/Cu₂O-Struktur zeigt sich auch bei der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche eine Abhängigkeit der Bandanpassung von der Depositionsreihenfolge der Schichten. So führt die Deposition von Cu₂S auf ZnO zu einer Ausbildung von Fremdphasen an der Grenzfläche (vgl. Abbildung 6.18). Das Vorliegen von Grenzflächenzuständen wird ebenfalls durch den großen Grenzflächendipol von $\delta = 0,8 \text{ eV}$ bestätigt.

Auch bei der ZnO/Cu₂S/Cu₂O-Struktur besteht für die Bandanpassung am Rückkontakt ein gewisses Optimierungspotential. Da sich innerhalb der Cu₂S-Schicht keine Bandverbiegung zeigt, würde eine höhere p-Dotierung in der Cu₂O-Schicht zu einer reduzierten Barrierenhöhe und verbesserten Transporteigenschaften in der Schicht führen.

6.3 Kupfer(I)Sulfid Solarzellen

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse zur Schichtdeposition sowie den Untersuchungen zur Devicestruktur wurden Solarzellen im Labormaßstab hergestellt. Im folgenden Abschnitt wird dabei zwischen Superstrat- sowie Substratkonfiguration unterschieden. Die prinzipielle Vorgehensweise bei der Prozessierung der Zellen ist in Kapitel 5.3 beschrieben. Auf experimentelle Besonderheiten oder spezielle Depositionsparameter bei der Herstellung der Zellen wird an den entsprechenden Stellen hingewiesen.

Zunächst wurden Zellen auf Basis eines CdS/Cu₂S-Heterokontaktes hergestellt. So sollte anhand dieses Materialsystems die prinzipielle Eignung der thermisch verdampften Cu₂S-Schichten als Absorber überprüft werden. In weiteren Experimenten wurden Solarzellen auf Basis eines ZnO/Cu₂S-Kontaktes hergestellt und charakterisiert. Dabei wurden jeweils Zellen unterschiedlicher Devicestrukturen in Substrat- sowie Superstratkonfiguration hergestellt. Aufgrund der überwiegend geringen Prozesstemperaturen wurde auch der Einfluss einer thermischen Nachbehandlung der Zellen untersucht.

Zur Charakterisierung der Zellen wurden IU- sowie EQE-Messungen durchgeführt. Die nachfolgenden Messdaten beziehen sich dabei auf jeweils eine repräsentative Einzel-Zelle auf dem Substrat. Sofern nicht anders angegeben wurde dabei jeweils die größtmögliche Zellfläche gewählt.

6.3.1 Solarzellen in Superstratkonfiguration

Der folgende Abschnitt beschreibt die Herstellung und Charakterisierung von Cu₂S-Solarzellen in Superstratkonfiguration. Details zur Prozessierung der Zellen sind in Kapitel 5.3 aufgeführt. Die Strukturierung der Zellen erfolgte jeweils durch Verwendung einer Schattenmaske bei der Au-Rückkontakt-Deposition (vgl. Abbildung 5.2). Die resultierende Zellfläche beträgt dabei 2x2 mm², respektive 1x1 mm². Die aufgeführten Messdaten beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf die 2x2 mm² Zellen.

CdS/Cu₂S-Superstratzellen

Die aus der Literatur bekannten CdS/Cu₂S-Solarzellen weisen hohe CdS-Schichtdicken von 10 µm-30 µm auf [38, 48, 142]. Für geringere Schichtdicken von $d \approx 5 \mu\text{m}$ führt die Cu⁺-Ionen Diffusion in die CdS-Schicht zu einer be-

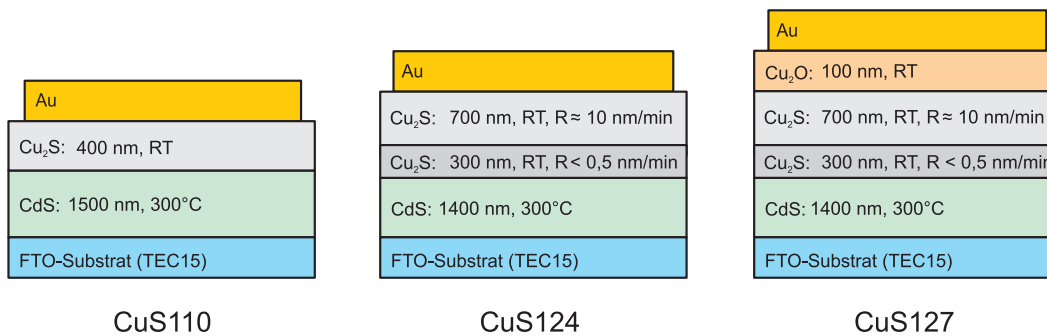


Abbildung 6.30.: Schematische Darstellung der untersuchten CdS/Cu₂S-Solarzellen in Superstrat-Konfiguration. Dargestellt sind die Schichtdicke sowie ausgewählte Depositionsparameter

schleunigten Degradation und einer Ausbildung von Rekombinationspfaden in der Solarzelle [142].

Zielsetzung für die Herstellung von CdS/Cu₂S-Solarzellen in dieser Arbeit war unter anderem die Reduktion der CdS-Schichtdicke. Abgesehen von ökologischen Gesichtspunkten war dies durch die experimentellen Gegebenheiten am DAISY-SOL motiviert, da die CdS-Abscheidung dort im Rahmen der CdTe-Aktivitäten auf die Herstellung dünnerer Schichten ($d \approx 150$ nm) optimiert wurde.

So wurden in einer ersten Probenserie Solarzellen auf CdS-Fensterschichten verschiedener Dicken hergestellt. Während bei Solarzellen mit geringen CdS-Schichtdicken von $d = 150$ nm, $d = 500$ nm sowie $d \approx 1000$ nm Kurzschlüsse auftraten, konnte für eine Schichtdicke von $d \approx 1500$ nm Photoaktivität sowie ein gleichrichtendes Verhalten festgestellt werden. Ausgehend von dieser Schichtdicke wurden Cu₂S-Solarzellen hergestellt, wobei einerseits die Morphologie der Cu₂S-Schicht optimiert, andererseits der Einfluss des in Kapitel 6.2 diskutierten Cu₂O-Rückkontaktes untersucht wurden. Die Abscheidung der Cu₂S-Schicht erfolgte nach den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Standardbedingungen. Abbildung 6.30 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus der untersuchten Solarzellen.

CuS110:

Die erste funktionsfähige Zelle basiert auf einer bei Raumtemperatur (RT) deponierten Cu₂S-Schicht auf einem CdS-Substrat. Der Aufbau der Zelle sowie die jeweiligen Schichtdicken sind in Abbildung 6.30 dargestellt.

Zunächst wurde die unbehandelte (AsIs) Solarzelle hinsichtlich ihrer Strom-Spannungs-Kennlinie sowie ihrer externen Quantenausbeute untersucht. Anschließend wurde die Zelle wieder in das integrierte System eingeschleust und sukzessive bei 160 °C sowie 230 °C im Vakuum geheizt. Auf diese Weise sollte der

Einfluss des in-situ-Heizschrittes mit den in Abschnitt 6.1.5 beschriebenen Parametern auf die Kenndaten der Solarzelle untersucht werden. Die Ergebnisse der Photolumineszenz-Messung haben gezeigt, dass ein nachträglicher Heizschritt der Cu_2S -Schichten zu einer Verbesserung ihrer opto-elektronischen Eigenschaften führt. Demgemäß sollte das Heizen der Solarzellen im Vakuum ebenfalls eine Steigerung der Effizienz bewirken. Zusätzlich könnte der Heizschritt zum Ausheilen von Grenzflächendefekten führen, wohingegen eine zu lang gewählte Heizdauer Interdiffusion an der $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche und somit eine Degradation der Zelle begünstigt [168, 169].

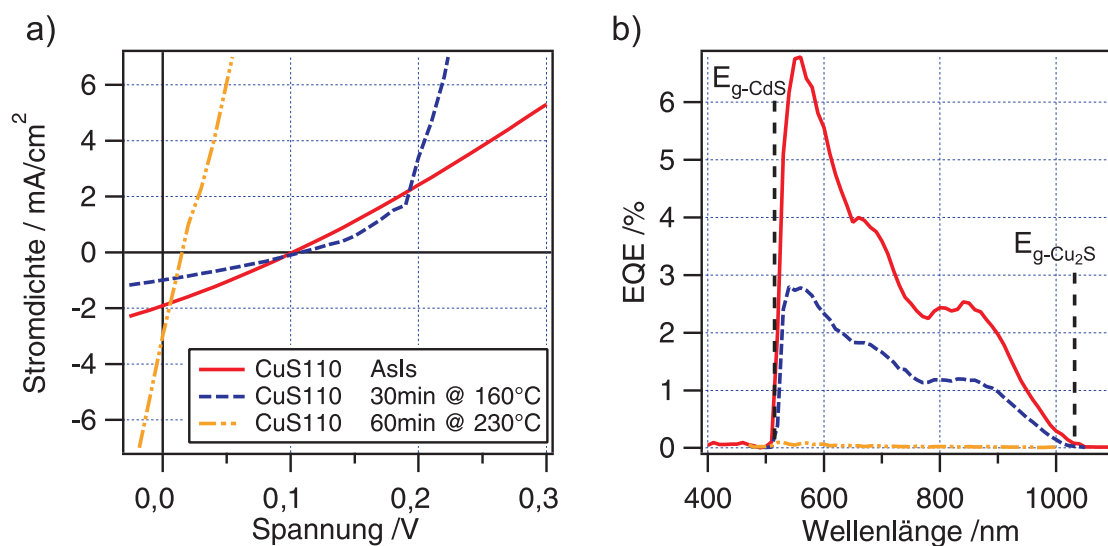


Abbildung 6.31.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuS110 für verschiedene Heizschritte: unbehandelt (AsIs), 30 min bei $T_{\text{Sub}} = 160^\circ\text{C}$ sowie 60 min bei $T_{\text{Sub}} = 230^\circ\text{C}$

Abbildung 6.31 zeigt sowohl Strom-Spannungskennlinie als auch externe Quantenausbeute der Zelle nach den jeweiligen Heizschritten. Die extrahierten Kenndaten sind in Tabelle 6.6 aufgeführt. Auffällig ist die geringe Effizienz verglichen mit früheren Veröffentlichungen [5, 48]. Diese lässt sich hauptsächlich auf eine hohe Dichte von Volumendefekten zurückführen, wie sie für die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Proben beobachtet werden kann (vgl. Abschnitt 6.1). Zudem führt die hohe Dichte an Löchern in der Cu_2S -Schicht zu einer Ausbildung von Kurzschlüssen beziehungsweise einer Reduktion des Parallelwiderstands der Solarzelle. Die Löcher konnten mit Hilfe eines Durchlichtmikroskops nachgewiesen werden. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 6.32 dargestellt. Eine Steigerung der Effizienz durch den nachträglichen Heizschritt konnte nicht festgestellt werden. Während das Heizen bei niedrigen Substrattemperaturen von $T_{\text{Sub}} = 160^\circ\text{C}$ zu einem reduzierten Parallelwiderstand R_p sowie einer geringfügig erhöhten offenen Klemmspannung V_{OC} führt, sorgt das Heizen bei $T_{\text{Sub}} = 230^\circ\text{C}$ zu einer starken Degradation der Zelle. Der reduzierte Parallelwi-

Tabelle 6.6.: Kenndaten der untersuchten CdS/Cu₂S-Superstratzellen. Angegeben sind der Wirkungsgrad η , der Füllfaktor FF , die Kurzschlussstromdichte J_{SC} , die offene Klemmspannung V_{OC} sowie der Parallelwiderstand R_p der jeweils besten Zelle auf dem Substrat.

	CuS110	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$R_s/\Omega\text{cm}^2$
	AsIs	0,05	27,2	-1,91	101	0,06	46,0
30 min @ 160°C		0,03	28,6	-0,99	108	0,14	51,2
60 min @ 230°C		0,01	23,3	-2,98	15	0	5

	CuS124	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$R_s/\Omega\text{cm}^2$
	AsIs	0,05	33,6	-1,65	93	0,11	34,1
5min @ 130°C		0,13	37,3	-2,38	144	0,12	17,9
15min @ 130°C		0,28	54,7	-2,79	185	2,79	18,7
25 min @ 130°C		0,26	50,2	-2,76	185	2,72	9,7

	CuS127	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$R_s/\Omega\text{cm}^2$
	AsIs	0,09	38,3	-1,96	120	0,18	22,2
5min @ 130°C		0,04	29,4	-2,71	46	0,03	12,5
25 min @ 130°C		0,02	30,4	-2,14	33	0,02	8,3

derstand sowie Füllfaktor lassen auf die Ausbildung von Rekombinationspfaden in der CdS-Schicht schließen. Demnach ist der Heizschritt mit den in Abschnitt 6.1.5 beschriebenen Parametern nicht praktikabel.

Bei genauerer Betrachtung der externen Quantenausbeute (vgl. Abbildung 6.31) fällt auf, dass die Absorption in der CdS-Schicht nicht zum Photostrom beiträgt, da die Quantenausbeute oberhalb der Bandlückenenergie von CdS ($\lambda_{E_g-\text{CdS}} \approx 516\text{nm}$) 0 % beträgt. Im längerwelligen Spektralbereich ist bis Erreichen der Bandlücke von Cu₂S ($\lambda_{E_g-\text{Cu}_2\text{S}} \approx 1033\text{nm}$) eine Quantenausbeute messbar. Dieses Bandpass-Verhalten ist typisch für CdS/Cu₂S-Solarzellen, wobei sich die geringe Quantenausbeute für kleine Wellenlängen durch Absorptionsverluste in der CdS-Schicht erklären lassen [170]. Dieser Verlustmechanismus ist auch Gegenstand aktueller Forschung an CdTe-Solarzellen [171]. Dort wird versucht, mit möglichst dünnen CdS-Schichten die Quantenausbeute im entsprechenden Wellenlängenbereich zu steigern. Wie zuvor beschrieben, begünstigt die Verwendung dünner CdS-Schichten für die Herstellung von CdS/Cu₂S-Solarzellen jedoch die Ausbildung von Kurzschlüssen.

Zu großen Wellenlängen fällt die externe Quantenausbeute stark ab. Dieses Verhalten kann für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cu₂S-Superstratzellen beobachtet werden. Typischerweise wird eine Reduktion der EQE im langwelligen Spektralbereich durch Rekombination am Rückkontakt sowie eine geringe Diffusionslänge im Absorbermaterial verursacht. Eine hohe Dichte an Grenzflächenzuständen am Frontkontakt kann allerdings ebenfalls einen raschen Abfall der EQE bewirken.

Für ein besseres Verständnis der vorherrschenden Verlustmechanismen wurden diesbezüglich Simulationen mit der Software SCAPS durchgeführt [172]. Hierbei wurden einem bestehenden CdS/Cu₂S-Modellsystem systematisch Volumen- und Grenzflächendefekte hinzugefügt. Durch Kombination von schlechten Transporteigenschaften im Absorbervolumen sowie einer hohen Dichte an Akzeptoren an der CdS/Cu₂S-Grenzfläche konnte der steile Abfall der externen Quantenausbeute zu langen Wellenlängen nachempfunden werden.

Diese Annahme steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen vorangegangener Experimente. So konnte im Rahmen des CdS/Cu₂S-Grenzflächenexperiments gezeigt werden, dass es bei der Abscheidung von Cu₂S auf CdS zu einer Bildung von Fremdphasen an der Grenzfläche kommt (vgl. Abbildung 6.28). Ebenso lässt sich die geringe Quantenausbeute für große Wellenlängen durch die schlechten Transporteigenschaften der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Cu₂S-Schicht erklären — die geringe PL-Ausbeute der nicht nachbehandelten Schichten impliziert eine geringe Lebensdauer der Ladungsträger — (vgl. Abschnitt 6.1.5).

Aufgrund der überwiegend hohen Schichtdicken wird davon ausgegangen, dass die Rekombination am Rückkontakt nur geringen Einfluss auf die Form der EQE-Kurve hat. Diese Annahme ist zulässig, sofern die Schichtdicke des Absorbers die Diffusionslänge des verwendeten Materials ($L_{\text{Cu}_2\text{S}} \approx 300 \text{ nm}$ [57]) übersteigt [24], was insbesondere bei den Zellen CuS124 und CuS127 der Fall ist.

Aus der externen Quantenausbeute lässt sich zudem unter der Annahme des AM 1.5G-Spektrums nach Gleichung 3.33 die Kurzschlussstromdichte J_{SC} berechnen. Diese beträgt je nach Heizschritt $J_{\text{SC, AsIs}} = 1,03 \text{ mA/cm}^2$, $J_{\text{SC, 30 min@160°C}} = 0,46 \text{ mA/cm}^2$ sowie $J_{\text{SC, 60 min@230°C}} = 0,01 \text{ mA/cm}^2$. Demnach ist eine starke Diskrepanz zwischen den Werten für den Kurzschlussstrom aus der Quanteneffizienz- sowie der IU-Messung zu verzeichnen. Einerseits lässt sich dieser Unterschied durch ein Überstrahlen der $2 \times 2 \text{ mm}^2$ großen Zellen erklären, andererseits kann es sich dabei auch um einen Effekt der unterschiedlichen Lichtintensitäten der jeweiligen Messverfahren handeln. So kann, insbesondere bei einer hohen Dichte an Grenzflächendefekten, das Füllen tiefer Fallenzustände zu einem verbesserten Ladungsträgertransport und verminderter Rekombination an der Grenzfläche führen [24].

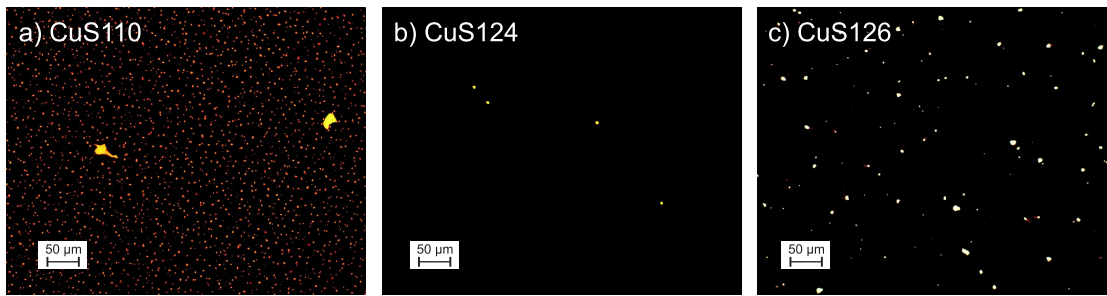


Abbildung 6.32.: Löcher in dünnen Cu_2S -Schichten. Die Aufnahmen wurden mit einem Durchlichtmikroskop erstellt.

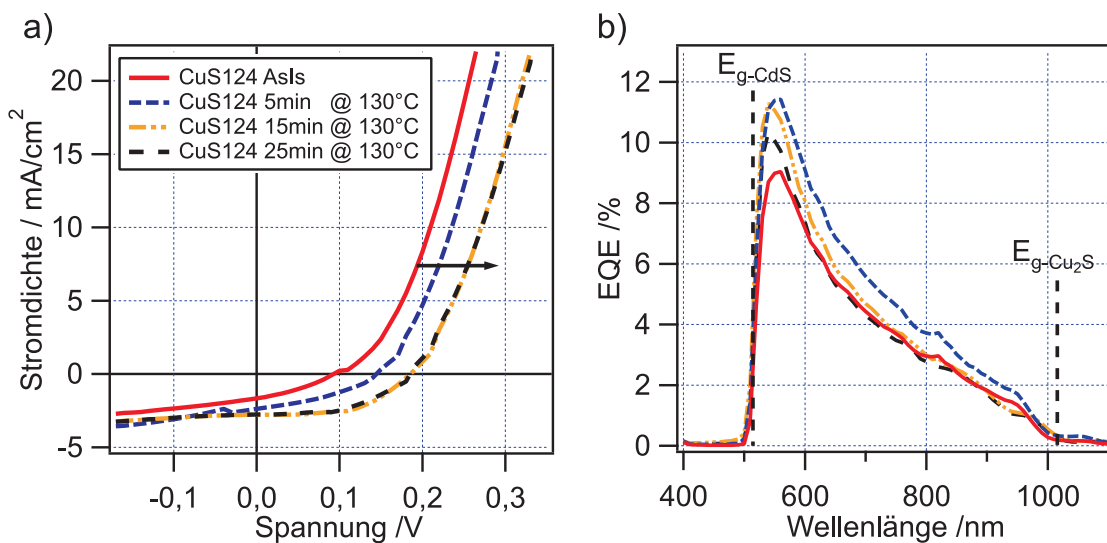


Abbildung 6.33.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuS124 für verschiedene Heizschritte: unbehandelt (AsIs) sowie sukzessiv geheizt bei $T_{\text{Sub}} = 130^\circ\text{C}$

CuS124:

Wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, konnte für die Solarzelle CuS110 eine hohe Dichte an Löchern in der Cu_2S -Schicht nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 6.32). Diese begünstigen die Ausbildung von Kurzschlüssen und limitieren gleichermaßen die Effizienz der Solarzelle. Durch Anwendung alternativer Depositionsparameter wurde daher versucht, die Cu_2S -Schichten hinsichtlich ihrer Morphologie zu optimieren.

Hierfür wurde die Abscheidung der Cu_2S -Schicht in zwei Stufen durchgeführt. Zunächst wurde eine Schicht bei geringer Rate R deponiert, um an der CdS/Grenzfläche sowohl eine besonders dichte Schicht als auch eine geringe Konzentration von elementaren Kupfereinschlüssen zu erhalten. Anschließend wird mit einer zweiten Abscheidung bei höherer Rate die gewünschte Schichtdicke erreicht.

Krishnakumar et al. stellten ein ähnliches Verfahren vor, um dichtere CdTe-Absorberschichten, bei gleichzeitig reduzierter Schichtdicke, zu erreichen [173]. Bei dem dort vorgestellten Konzept erfolgt die Abscheidung mit verschiedenen Substrattemperaturen, beginnend mit der höheren Substrattemperatur. Auf diese Weise lassen sich besonders große Körner an der Grenzfläche realisieren. Da im vorliegenden Fall hohe Depositionsraten die Ausbildung von Kupfernadeln begünstigen (vgl. Abschnitt 6.1), wurde die Deposition mit der geringeren Rate begonnen, um den geringstmöglichen Anteil elementaren Kupfers an der Grenzfläche zu erzielen. Der Aufbau der Solarzelle, einschließlich der entsprechenden Depositionsraten sowie Schichtdicken, ist in Abbildung 6.30 dargestellt. Wie die Durchlichtmikroskopie zeigt, konnte durch die Verwendung der zweistufigen Deposition die Dichte an Löchern in der Schicht wirksam reduziert werden (vgl. Abbildung 6.32). Dies wirkt sich unmittelbar positiv auf die Kenndaten der Solarzelle aus. Diese sind in Tabelle 6.6 aufgeführt.

Des Weiteren wurde die Zelle in kurzen Zeitintervallen sukzessiv auf einer handelsüblichen Heizplatte bei $T_{\text{Heizplatte}} = 150^\circ\text{C}$ erhitzt, die resultierende Temperatur auf der Probenoberfläche fiel dabei geringer aus und betrug ca. $T_{\text{Sub}} = 130^\circ\text{C}$. Nach jedem Heizschritt wurden sowohl Strom-Spannungskennlinien als auch die externe Quantenausbeute gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.33 dargestellt.

Wie aus den Kennlinien ersichtlich wird, führt das sukzessive Heizen der Zelle bei geringen Temperaturen zu einer Vergrößerung der offenen Klemmspannung V_{OC} sowie des Parallelwiderstands R_{p} . Dies lässt sich auf ein Ausheilen von Grenzflächendefekten sowie eine Sulfurisierung elementaren Kupfers in der Absorberschicht zurückführen [48]. Höhere Heiztemperaturen von $T_{\text{Heizplatte}} = 250^\circ\text{C}$ beziehungsweise $T_{\text{Sub}} = 220^\circ\text{C}$ führten dagegen zu einer raschen Degradation der Zelle bis hin zum Kurzschluss.

Zwar konnten durch die Anwendung der zweistufigen Deposition der Cu_2S -Schicht und die Verwendung einer schonenderen Heizmethode höhere Effizienzen erreicht werden als für die Solarzelle CuS110, dennoch liegen die Werte deutlich unter denen vergleichbarer Zellen mit dicken CdS-Schichten [61, 63]. Besonders die offene Klemmspannung konnte gesteigert werden ($V_{\text{OC}} \approx 185\text{ mV}$), was hauptsächlich auf die verbesserte Morphologie und den gleichermaßen erhöhten Parallelwiderstand zurückzuführen ist. Der spektrale Verlauf der externen Quantenausbeute (Abbildung 6.33 b)) unterscheidet sich qualitativ nur geringfügig von dem für die Zelle CuS110 bestimmten. Dabei ist anzumerken, dass die Messungen an zwei verschiedenen Messaufbauten vorgenommen wurden. Die Kurzschlussstromdichte ist erwartungsgemäß höher ($J_{\text{SC}, 15\text{ min}@130^\circ\text{C}} = 1,60\text{ mA/cm}^2$) liegt aber ebenfalls etwa einen Faktor 2 unter den aus der IU-Messung ermittelten Werten.

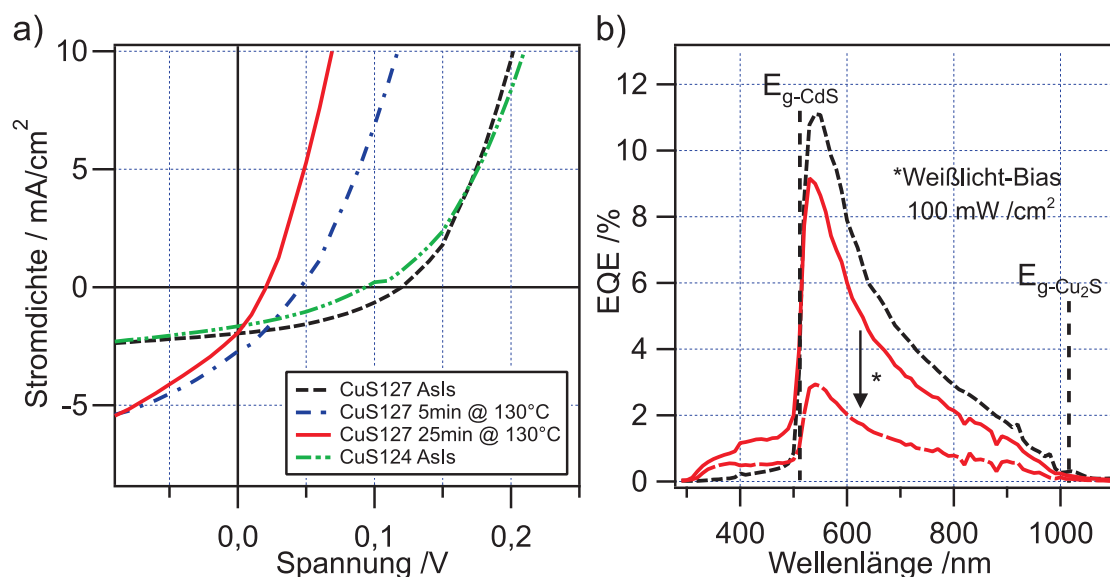


Abbildung 6.34.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuS127 für verschiedene Heizschritte: unbehandelt (AsIs) sowie sukzessiv geheizt bei $T_{\text{Sub}} = 130^\circ\text{C}$

CuS127:

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss des in Abschnitt 6.2.2 diskutierten Cu_2O -Rückkontaktes untersucht. Hierfür wurde eine Zelle nach dem gleichen Schema wie Zelle CuS124 hergestellt, wobei vor der Deposition des Au-Rückkontaktes eine zusätzliche Cu_2O -Schicht hinzugefügt wurde. Die Cu_2O -Schicht wurde in-situ im Anschluss an die Cu_2S -Deposition hergestellt. Die Abscheidung erfolgte dabei nach den in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Parametern. Der Sauerstoffgehalt im Prozessgas betrug 4 %. Die geringfügige Erhöhung des Sauerstoffgehaltes gegenüber dem für die Grenzfläche $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ verwendeten Anteil (vgl. Abschnitt 6.2.2) wurde vorgenommen, um den Valenzbandoffset und somit mögliche Verluste am Rückkontakt zu minimieren. Die Abscheidedauer betrug 13 min, was einer Schichtdicke von ca. 100 nm entspricht. Der vollständige Aufbau der Zelle CuS127 ist in Abbildung 6.30 dargestellt.

Die Zelle wurde hinsichtlich ihrer Strom-Spannungskennlinie sowie externen Quantenausbeute charakterisiert. Zunächst wurde die unbehandelte Zelle vermessen. Im Anschluss wurde die Probe schrittweise geheizt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden dabei die gleichen Heizintervalle verwendet wie bei Zelle CuS124. Die resultierenden Messdaten sind in Tabelle 6.6 aufgeführt, die IU-Kennlinien sowie die externe Quantenausbeute in Abbildung 6.34.

Zwar sind die Kenndaten der Zelle CuS127 AsIs geringfügig besser, wird jedoch der Effekt der nachträglichen Heizschritte betrachtet, lässt sich im Vergleich zur Zelle CuS124 eine beschleunigte Degradation feststellen.

Beim Vergleich der Kenndaten für die jeweiligen Heizschritte muss jedoch be-

rücksichtigt werden, dass die Probe während der Deposition der Cu_2O -Schicht möglicherweise nicht unerheblich aufgeheizt wird [174], wobei die exakte Temperatur auf der Probenoberfläche während der Abscheidung nur schwer abzuschätzen ist.

Die Reduktion des Parallelwiderstands mit zunehmender Heizdauer lässt auf eine Ausbildung von Rekombinationspfaden schließen. Dies kann durch Cu^+ -Ionen Diffusion an der $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche geschehen. Die veränderte Form der EQE-Kurven unterstützt diese Vermutung. Im spektralen Verlauf der EQE ist mit zunehmender Heizdauer ein Anstieg der externen Quantenausbeute unterhalb der Bandlücke von CdS zu verzeichnen. Einerseits kann ein Ausheilen von Grenzflächendefekten eine Erhöhung der Quanteneffizienz in diesem Bereich bewirken [175], andererseits könnte auch Interdiffusion an der Grenzfläche sowie die Bildung von Cu_2S entlang der Korngrenzen der CdS -Schicht für den Beitrag für $h\nu \geq E_{\text{g-CdS}}$ verantwortlich sein [168, 169].

Ein weiteres Indiz für Cu^+ -Ionen Diffusion ist das Verhalten der Zelle unter Bias-Beleuchtung. Wird die Zelle während der Messung mit Weißlicht einer Intensität von ca. 100 mW/cm^2 bestrahlt so sinkt die Quantenausbeute erheblich (vgl. Abbildung 6.34 b)). Dieses Verhalten ist typisch für photoaktive Shunt-Widerstände [24] und ließe sich durch die Bildung von CuS beziehungsweise Cu_2S entlang der CdS -Korngrenzen erklären [176].

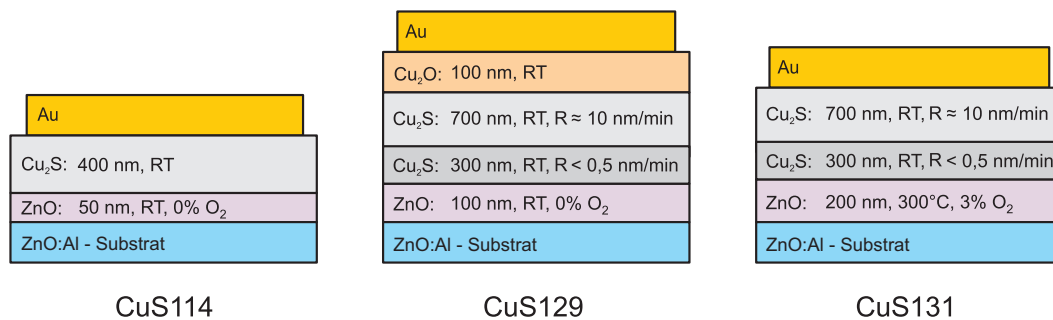


Abbildung 6.35.: Schematische Darstellung der untersuchten ZnO/Cu₂S-Solarzellen in Superstratkonfiguration. Dargestellt sind die Schichtdicke sowie ausgewählte Depositionsparameter

In weiteren Experimenten wurde die Eignung von ZnO als alternativer Fensterschicht untersucht. Die Verwendung von ZnO als Fensterschicht ist aus einer Vielzahl von Gründen vielversprechend (vgl. Abschnitt 6.2). Neben der ökologischen Unbedenklichkeit bietet die vergleichsweise langsame Cu⁺-Ionen Diffusion in ZnO [158, 159] eine mögliche Lösung für die Stabilitätsprobleme CdS/Cu₂S-basierter Solarzellen. Die Bandanpassung an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche wird in Abschnitt 6.2.1 bestimmt und diskutiert. Grenzflächeneigenschaften wie eine geringe Leitungsbanddiskontinuität bieten ideale Voraussetzungen für den Einsatz in einer Solarzelle.

Die Herstellung der ZnO/Cu₂S-Superstratzellen erfolgte, abgesehen von der Rückkontakt-Deposition, vollständig am DAISY-MAT. Als Substrat wurde dabei ZnO:Al des Fraunhofer IST Braunschweig verwendet. Der schematische Aufbau der an dieser Stelle diskutierten Zellen ist in Abbildung 6.35 dargestellt.

CuS114:

Für einen direkten Vergleich zur CdS/Cu₂S-Solarzelle CuS110 wurden die gleichen Abscheideparameter für die Cu₂S-Schicht verwendet (vgl. Abschnitt 6.3.1). Die Abscheidebedingungen für ZnO orientierten sich an den in Abschnitt 6.2.1 diskutierten Grenzflächenexperimenten. So wurde die ZnO-Schicht bei Raumtemperatur und ohne Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas abgeschieden. Aufgrund des hohen Schichtwiderstands wurde eine geringe Schichtdicke von $d = 50$ nm verwendet. Veröffentlichungen zur Optimierung von Cu₂O/ZnO-Solarzellen bieten hier einen Anhaltspunkt. Minami et al. eruierten diese Schichtdicke als optimalen Kompromiss zwischen verbesserter Bandpassung bei gleichzeitig geringstmöglichem Serienwiderstand in der Zelle [87].

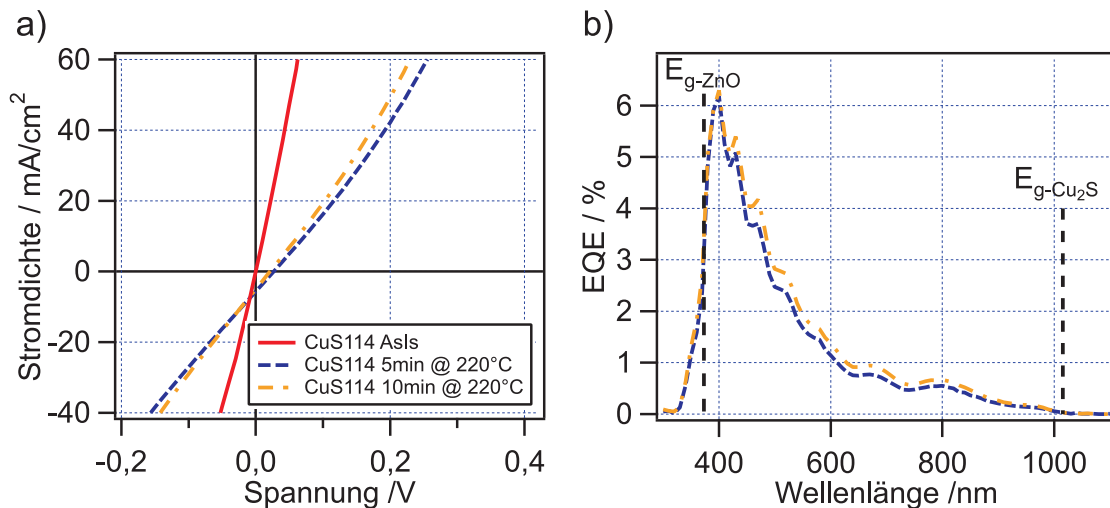


Abbildung 6.36.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuS114 für verschiedene Heizschritte

Nach der Herstellung wurden sowohl die Strom-Spannungskennlinie als auch die externe Quantenausbeute für die Solarzelle bestimmt. Anschließend wurde die Zelle sukzessiv auf der Heizplatte bei einer Heiztemperatur von $T_{\text{Heizplatte}} = 250^\circ\text{C}$, beziehungsweise $T_{\text{sub}} = 220^\circ\text{C}$, getempert. Nach jedem Heizschritt wurden die zuvor beschriebenen Messungen wiederholt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.36 dargestellt. Die jeweils extrahierten Kenngrößen sind in Tabelle 6.7 aufgeführt.

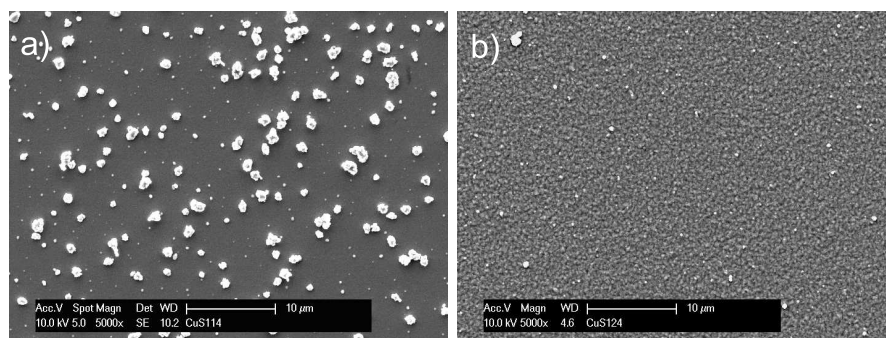


Abbildung 6.37.: Einfluss des verwendeten Substrats auf die Morphologie, REM-Aufnahmen bei 5000-facher Vergrößerung: a) Cu_2S -Schicht auf ZnO b) Cu_2S -Schicht auf CdS

Bemerkenswert ist, dass für die unbehandelte Solarzelle keine Photoaktivität verzeichnet werden kann. Erst nach der thermischen Nachbehandlung sind sowohl offene Klemmspannung als auch Kurzschlussstromdichte bestimmbar. Die Kurzschlussstromdichte erreicht nach dem ersten Heizschritt Werte von bis zu $J_{sc} = -5,7 \text{ mA}/\text{cm}^2$, was eine deutliche Verbesserung gegenüber den $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Superstratzellen darstellt. Die Steigerung des Kurzschlussstroms lässt

Tabelle 6.7.: Kenndaten der untersuchten ZnO/Cu₂S-Superstratzellen. Angegeben sind der Wirkungsgrad η , der Füllfaktor FF , die Kurzschlussstromdichte J_{SC} , die offene Klemmspannung V_{OC} sowie der Parallelwiderstand R_p der jeweils performantesten Zelle auf dem Substrat.

CuS114	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\Omega \text{cm}^2$	$R_s/\Omega \text{cm}^2$
AsIs	0	0	0	0	-	-
5min @ 220°C	0,04	23,2	-5,71	27	5,3	4,7
10min @ 220°C	0,03	24,8	-5,04	21	4,1	4,3

CuS129	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\Omega \text{cm}^2$	$R_s/\Omega \text{cm}^2$
AsIs	0	25	-0,34	1	0,9	0,9
10min @ 220°C	0,02	24,2	-4,55	16	4,5	4,5
30min @ 220°C	0,04	22,4	-6,51	30	4,6	4,4
30min @ 270°C	0,07	24,4	-8,5	35	4,1	4,2

CuS131	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\Omega \text{cm}^2$	$R_s/\Omega \text{cm}^2$
AsIs	0	0	0	0	-	-
30min @ 220°C	0,11	25,9	-6,56	64	10,5	9,1
120min @ 220°C	0,17	26,5	-8,2	78	10,8	8,0
5min @ 290°C	0,09	25,1	-7,72	45	6,0	10,1

sich durch die höhere Heiztemperatur begründen. Bei den CdS/Cu₂S-Zellen führten bereits geringere Temperaturen zu einer starken Degradation bis hin zum Kurzschluss.

Der Parallelwiderstand der ZnO/Cu₂S-Zelle bleibt während des Heizens jedoch gering, was auch die offene Klemmspannung auf sehr geringe Werte von $V_{OC} \leq 27 \text{ mV}$ limitiert. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis sind Einschlüsse elementaren Kupfers in der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Cu₂S-Schicht. Abbildung 6.37 zeigt REM-Aufnahmen dünner Cu₂S-Schichten auf CdS beziehungsweise ZnO. Im direkten Vergleich wird deutlich, dass die Deposition auf dem ZnO:Al-Substrat zu starkem Kupfernadelwachstum führt. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Gitterfehlانpassung an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche [177], die neben einer Bildung von Grenzflächendefekten auch die Nukleation beim Depositionsprozess beeinflussen kann [178].

Durch das Erhitzen des Materials können Anteile elementaren Kupfers einerseits an der Oberfläche zu Cu₂O oxidieren. Andererseits kann durch eine Reaktion mit unterstöchiometrischen Cu_{2-x}S-Anteilen im Probenvolumen phasenreines Cu₂S entstehen. Diese Umsetzung elementaren Kupfers zu Cu₂S während eines nachträglichen Heizschrittes konnte mit Hilfe von XRD-Messungen nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 6.1.2).

Im Gegensatz zur CdS-Fensterschicht führt die Verwendung von ZnO zu einer Erweiterung der spektralen Empfindlichkeit der Zelle zu kurzen Wellenlängen — was bestätigt, dass der Photostrom der CdS/Cu₂S-Solarzellen durch die Absorptionsverluste im CdS reduziert wird.

Für die ZnO/Cu₂S-Solarzelle ist ab einer Wellenlänge von 330 nm ein Beitrag zum Photostrom zu verzeichnen, der ab 370 nm stark ansteigt, was der Bandlücke von ZnO entspricht ($\lambda_{E_g-\text{ZnO}} \approx 375 \text{ nm}$). Somit ist ein Beitrag des ZnO zum Photostrom ebenfalls ausgeschlossen.

Zu großen Wellenlängen fällt die EQE stark ab und zeigt relative Maxima, die sich durch Interferenzeffekte in der ZnO-Schicht erklären lassen.

Der starke Abfall der Quantenausbeute von kurzen zu langen Wellenlängen konnte schon an den CdS/Cu₂S-Superstratzellen beobachtet werden. Für die ZnO/Cu₂S-Superstratzellen ist davon auszugehen, dass der erhöhte Anteil elementaren Kupfers (vgl. Abbildung 6.37) eine deutliche Reduktion der Diffusionslänge im Volumen der Cu₂S-Schicht bewirkt. Zusätzlich kann eine hohe Dichte an Grenzflächenzuständen am ZnO/Cu₂S-Kontakt den raschen Abfall der EQE verstärken [179]. Unter Berücksichtigung des großen Grenzflächendipols von $\delta = 0,8 \text{ eV}$ an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche ist ein Vorliegen solcher Grenzflächenzustände nicht unwahrscheinlich (vgl. Abbildung 6.18).

CuS129:

Bei der im vorangehenden Abschnitt diskutierten ZnO/Cu₂S-Zelle CuS114 konnten ein geringer Parallelwiderstand sowie Füllfaktor verzeichnet werden. Diesbezüglich wurde das Design der Zelle verändert. Neben einer erhöhten Schichtdicke der ZnO-Schicht sowie der zusätzlichen Cu₂O-Schicht am Rückkontakt kam für die Abscheidung der Cu₂S-Schicht der für die Zelle CuS124 beschriebene zweistufige Depositionsprozess zum Einsatz. Durch diese Depositionssequenz konnte für die CdS/Cu₂S-Superstratzellen eine deutliche Verbesserung der Morphologie erreicht werden (vgl. Abbildung 6.32). Zwar war es möglich, die Dichte an strukturellen Defekten in der Schicht zu reduzieren, eine Reduktion des Kupfernadelwachstums konnte jedoch, trotz der geringen Depositionsrate, nicht beobachtet werden (vgl. Abschnitt 6.1). Der schematische Aufbau der Zelle ist in Abbildung 6.35 dargestellt.

Abbildung 6.38 zeigt die Strom-Spannungskennlinie sowie die externe Quantenausbeute bei unterschiedlichen Heizschritten. Die extrahierten Kenndaten sind in Tabelle 6.7 aufgeführt. Im Vergleich zur Zelle CuS114 sind durch den veränderten Aufbau nur geringe Verbesserungen in den Kenndaten zu erkennen. Ebenfalls konnte keine Erhöhung des Parallelwiderstandes beobachtet werden. Der Anstieg in der Kurzschlussstromdichte in der IU-Kennlinienmessung auf $J_{SC} = 8,5 \text{ mA/cm}^2$ ist durch die zusätzlichen Heizschritte zu erklären. Die Zelle

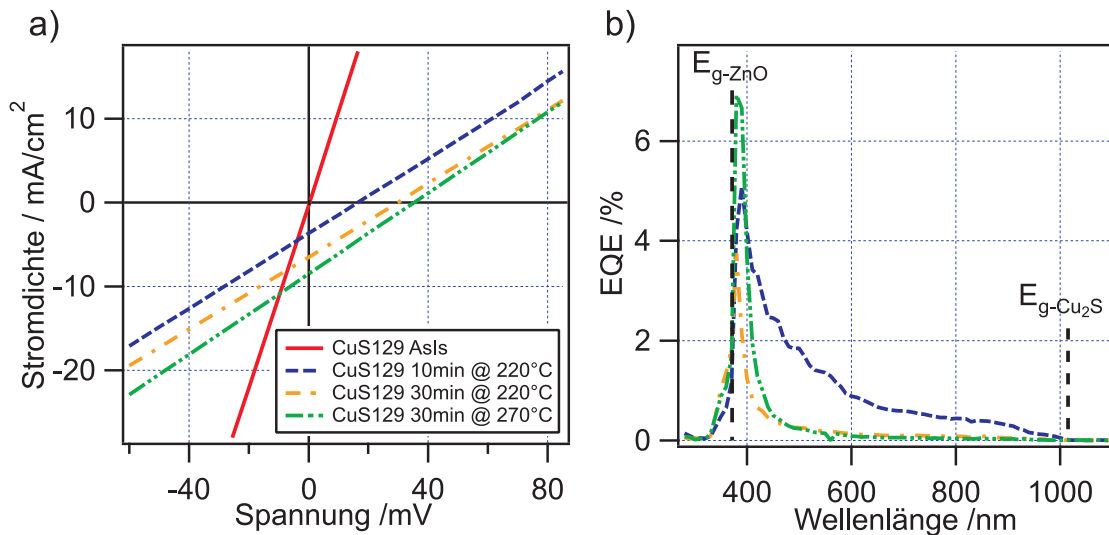


Abbildung 6.38.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuS129 für verschiedene Heizschritte

CuS114 zeigte hier schon eine deutliche Degradation, was unter anderem an der dünneren Cu_2S -Schicht liegen kann.

Bei der EQE-Messung (vgl. Abbildung 6.38 b)) kann im Verlauf der externen Quantenausbeute ein sehr geringer Beitrag zu hohen Wellenlängen festgestellt werden. Zusätzlich zu den für Zelle CuS114 beschriebenen Effekten kann hier die Barriere am Rückkontakt (vgl. Abbildung 6.29) eine Rolle spielen. Während nach 10 min Heizdauer noch eine Quantenausbeute bis hin zur Bandlücke von Cu_2S verzeichnet werden kann, beschränkt sich die spektrale Empfindlichkeit nach weiteren Heizschritten auf einen schmalen Bereich um die Bandkante des ZnO .

Somit muss festgestellt werden, dass durch die dichtere Cu_2S -Schicht und den Cu_2O -Rückkontakt weder der Parallelwiderstand R_p , noch die offene Klemmspannung V_{OC} maßgeblich gesteigert werden konnten.

CuS131:

Für die zuvor beschriebenen $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Superstratzellen konnten insbesondere für den Parallelwiderstand sowie die offene Klemmspannung nur sehr geringe Werte bestimmt werden.

Dies kann einerseits durch den hohen Anteil elementaren Kupfers in der Cu_2S -Schicht erklärt werden. Andererseits konnte durch das $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzflächenexperiment (vgl. Kapitel 6.2.1) gezeigt werden, dass am Frontkontakt großes Optimierungspotential besteht. Neben einer hohen Dichte an Grenzflächenzuständen konnte eine geringe Bandverbiegung im ZnO von lediglich 0,3 eV ermittelt werden. In weiteren Experimenten wurde wiederum gezeigt,

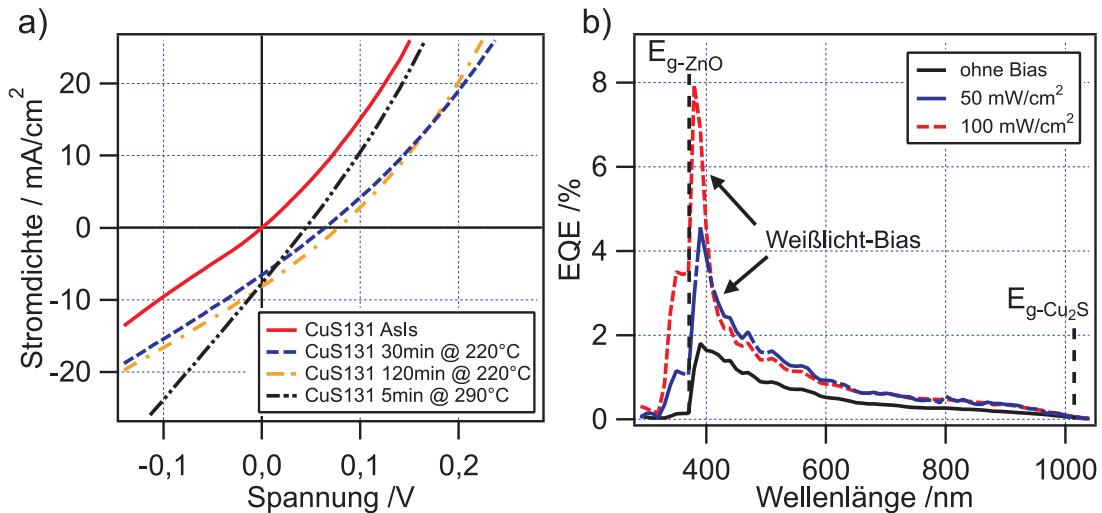


Abbildung 6.39.: a) Strom-Spannungskennlinie der Solarzelle CuS131 für verschiedene Heizschritte. b) Externe Quantenausbeute für die Zelle CuS131 (5 min @ 290 °C) mit und ohne Weißlicht-Bias.

dass das nachträgliche Heizen der Grenzfläche keinen nachweisbaren Effekt auf die Bandanpassung hat. Somit ist eine Optimierung des Frontkontakts nur durch Anpassung der Abscheidebedingungen zu erreichen.

Kapitel 7.2.1 befasst sich ausführlich mit der Bandanpassung an der ZnO/Cu₂O-Heterogrenzfläche. Durch die dort vorgestellten Experimente konnte nachgewiesen werden, dass die Möglichkeit einer Bandverbiegung im ZnO maßgeblich durch die verwendeten Depositionsparameter beeinflusst werden kann. So wurde für, unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedene, ZnO-Schichten ein Pinning des Fermi-niveaus beobachtet, wohingegen die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas während der Abscheidung größere Bandverbiegungen ermöglicht. Der Einsatz einer solchen ZnO-Schicht in einer ZnO/Cu₂S-Struktur sollte zu einer optimierten Bandanpassung am Frontkontakt sowie einer Reduktion von Grenzflächenzuständen führen.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde eine weitere Zelle hergestellt. Die Abscheidung der ZnO-Schicht erfolgte bei höherer Temperatur, $T_{\text{Sub}} = 300\text{ °C}$ und unter Zugabe von 3% Sauerstoff zum Prozessgas. Zusätzlich wurde die Schichtdicke auf $d = 200\text{ nm}$ erhöht. Die Herstellung der Cu₂S-Schicht erfolgte nach dem gleichen Verfahren wie für Zelle CuS129. Da weder für Zellen auf CdS/Cu₂S-Basis, noch für Zellen auf ZnO/Cu₂S-Basis, eine Verbesserung der Kenndaten durch den Einbau des Cu₂O-Rückkontakts beobachtet werden konnte, wurde ein konventioneller Goldrückkontakt verwendet. Der resultierende Aufbau inklusive ausgewählter Abscheideparameter ist in Abbildung 6.35 dargestellt.

Die IU-Kennlinie sowie die externe Quantenausbeute der Zelle sind in Abbildung 6.39 dargestellt, die entsprechenden Kenndaten in Tabelle 6.7 aufgeführt.

Wie auch bei den Zellen CuS114 sowie CuS129 beobachtet, ist für den unbehandelten Zustand keine Photoaktivität feststellbar. Erst ein nachträglicher Heizschritt führt zur Ausbildung eines Photostroms unter Beleuchtung.

Werden für die Zellen CuS129 sowie CuS131 die Kenndaten für die verschiedenen Heizschritte verglichen, so zeigt sich ein Anstieg der offenen Klemmspannung von $V_{OC} = 35 \text{ mV}$ auf $V_{OC} = 78 \text{ mV}$, der sich auch in einer Erhöhung des Füllfaktors widerspiegelt. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen, zum Einen die erhöhte ZnO-Schichtdicke und die damit verbundene Erhöhung des Parallelwiderstands der Zelle, zum Anderen eine optimierte Bandanpassung am Frontkontakt und somit verminderte Rekombination am Frontkontakt.

Die Kurzschlussstromdichte bleibt mit maximal $J_{SC} = 8,2 \text{ mA/cm}^2$ vergleichbar zu den für Zelle CuS129 ermittelten Werten.

Bemerkenswert ist die hohe Stabilität der Zelle bei langen Heizdauern. Für vergleichbare Dauern sowie Temperaturen war für alle übrigen Zellen jeweils eine starke Degradation zu verzeichnen.

Die Untersuchung der externen Quantenausbeute zeigt einen ähnlichen Verlauf wie für die Zellen. Besonders auffällig ist jedoch die starke Diskrepanz zwischen den Kurzschlussstromdichten aus der IU- beziehungsweise EQE-Messung. Ähnliche Abweichungen konnten für alle ZnO/Cu₂S-Superstratzellen beobachtet werden.

Dies ist nicht mit den zuvor diskutierten methodisch bedingten Messfehlern — wie einem Überstrahlen der Zellfläche bei der EQE-Messung — begründbar. Hier muss davon ausgegangen werden, dass die Ursache in der vergleichsweise hohen Lichtintensität des Sonnensimulators liegt. So können tiefe Fallenzustände an der Grenzfläche gefüllt werden, wodurch die Rekombinationswahrscheinlichkeit sinkt [24]. Ebenso kann die Beleuchtung der Pufferschicht die Barriere für Elektronentransport an der Heterogrenzfläche maßgeblich beeinflussen [180]. Der Einfluss andauernder Beleuchtung auf die Eigenschaften einer Solarzelle wird unter dem Begriff *light soaking* beschrieben und ist Gegenstand aktueller Forschung an mehreren Materialsystemen [181], wobei insbesondere für CIGS-Solarzellen auch wellenlängenabhängige Effekte beobachtet werden können [181, 182].

Pudov et al. veröffentlichten 2004 eine Studie zum Einfluss kurzweiliger Beleuchtung auf die IU-Charakteristik von CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich prozessierten Pufferschichten [183]. Die IU-Kennlinien der untersuchten Zellen zeigten, unter Beleuchtung im Wellenlängenbereich von $\lambda > 600 \text{ nm}$, einen sogenannten *red kink* im vierten Quadranten. Je nach verwendeter Pufferschicht trat dieser Effekt schon für geringe Spannungen auf, wodurch die Kurzschlussstromdichten auf bis zu 0 mA/cm^2 reduziert wurden.

Die von Pudov et al. gemessenen EQE-Kurven ähneln dabei qualitativ dem in Abbildung 6.36 dargestellten Verlauf, wobei sich die Quanteneffizienz unter Weißlicht-Bias-Beleuchtung deutlich steigern ließ. Pudov et al. erklären das be-

obachtete Verhalten durch *photo-doping* — ein Umladen von negativ geladenen Akzeptorzuständen durch Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren — in der Pufferschicht. Aufgrund der hohen Dichte an Grenzflächenzuständen ist ein solches Verhalten auch für die untersuchten ZnO/Cu₂S-Superstratzellen denkbar.

Abbildung 6.39 b) zeigt die EQE-Messung der Zelle CuS131 mit unterschiedlich starker Bias-Beleuchtung. Je nach Intensität kann ein deutlicher Anstieg der Quanteneffizienz, insbesondere im kurzwelligen Spektralbereich, beobachtet werden. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass der Ladungstransport an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche von der Beleuchtungsintensität abhängt. Ein Umladen von Defektzuständen könnte diesen Effekt erklären, anhand der vorliegenden Messdaten ist eine detailliertere Analyse dieser Defekte jedoch nicht möglich.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Verwendung von optimierten Abscheidebedingungen für die ZnO-Schicht eine maßgebliche Verbesserung der Effizienz bewirkt. Insbesondere offene Klemmspannung und Füllfaktor können durch diese Maßnahme gesteigert werden. Durch die Deposition bei höherem Sauerstoffanteil kann das Fermi-niveau im ZnO gesenkt und die Bandanpassung optimiert werden. Zusätzlich lassen sich durch die Dicke der Schicht wirksam Rekombinationspfade passivieren. Dies führt zu einer höheren Stabilität beim Tempern der Zelle, wodurch eine nachträgliche Verbesserung der Volumeneigenschaften des Cu₂S — und somit höhere Stromdichten — erreicht werden können. Nichtsdestotrotz wird die Spannung der Zelle weiterhin durch eine hohe Dichte an Grenzflächenzuständen sowie den hohen Kupferanteil im Cu₂S limitiert.

6.3.2 Solarzellen in Substratkonfiguration

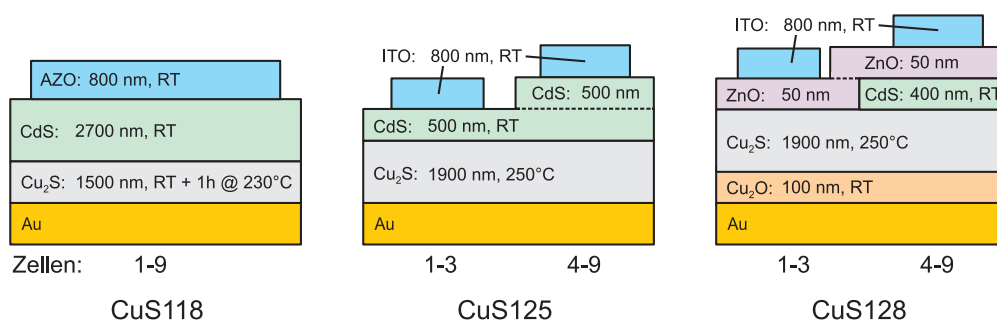


Abbildung 6.40.: Schematische Darstellung der untersuchten CdS/Cu₂S-Solarzellen in Substratkonfiguration. Dargestellt sind die Schichtdicke sowie ausgewählte Depositionsparameter

Für einige Materialsysteme und Anwendungen empfiehlt sich die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen in Substratkonfiguration [160, 184]. Ein prominentes Beispiel diesbezüglich sind Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)-Solarzellen [24].

Ein entscheidender Vorteil für die Herstellung der CIGS-Zellen in Substratkonfiguration ist die Möglichkeit, bei der sequenziellen Abscheidung der Materialien mit der höchsten Substrattemperatur zu beginnen. So kann ein unerwünschtes Heizen der Grenzfläche $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ und die damit verbundene beschleunigte Diffusion von Cu^+ -Ionen wirksam vermieden werden [185].

Dieses Prinzip lässt sich unmittelbar auf die untersuchten $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Solarzellen übertragen, da hier die gleichen experimentellen Herausforderungen gegeben sind. Einerseits wird für die Deposition qualitativ hochwertiger Absorberschichten eine hohe Substrattemperatur oder ein nachträglicher Heizschritt benötigt. Andererseits führt das Heizen der $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche zu einer beschleunigten Cu^+ -Ionen-Diffusion, was die Notwendigkeit besonders hoher CdS -Schichtdicken impliziert.

Aus diesem Grund wurden Cu_2S -Solarzellen in Substratkonfiguration hergestellt. Dabei wurde untersucht, inwiefern sich zum Einen durch die Verwendung höherer Substrattemperaturen bei der Herstellung der Cu_2S -Schicht die Effizienz der Zellen steigern lässt und zum Anderen, ob es möglich ist, für eine solche Devicestruktur, die CdS -Schichtdicke zu reduzieren.

Die Herstellung der Solarzellen erfolgte auf Au-beschichteten Glassubstraten, wobei die Au-Schicht ex-situ am Sputtercoater aufgebracht wurde. Auf diesen Substraten wurden zunächst am integrierten System DAISY-MAT die Cu_2S -Schicht beziehungsweise der Cu_2O -Rückkontakt abgeschieden. Nach Deposition der Absorberschicht wurden die Proben in das integrierte System DAISY-SOL transferiert, in welchem die Deposition der CdS -Fensterschicht sowie des TCO-Frontkontaktes erfolgte. Einzelheiten zur Herstellung der Substrat-Zellen sind in Kapitel 5.3 beschrieben.

Eine besondere Herausforderung in der Herstellung der Zellen stellte die Realisierung des TCO-Frontkontaktes dar. Die Deposition der TCO-Kontakte erfolgte bei Raumtemperatur, um eine vorzeitige Degradation der Solarzelle zu vermeiden. Die Sputterdeposition von sowohl ITO als auch ZnO:Al bei geringen Substrattemperaturen führt jedoch zu einer stark reduzierten Querleitfähigkeit [44, 186, 187]. Zusätzlich musste auch die CdS -Fensterschicht bei Raumtemperatur abgeschieden werden. Dies äußert sich in einem hohen Serienwiderstand der Solarzellen.

Die Strukturierung erfolgte wie bei den Superstratzellen durch eine Schattenmaske (vgl. Abbildung 5.2). Abbildung 6.40 zeigt eine schematische Darstellung zum Aufbau der verschiedenen Substratzellen.

CuS118:

In der ersten prozessierten Cu_2S -Substratzelle kam bei Raumtemperatur abgeschiedenes Cu_2S zum Einsatz. Eine Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 230^\circ\text{C}$ während des nachfolgenden Heizschrittes sollte dabei einen guten Kompromiss zwischen guten optoelektronischen Eigenschaften und minimaler Rissbildung bewirken (vgl. Abschnitt 6.1.5). Die Schichtdicke wurde dabei mit $d = 1500\text{ nm}$ hoch gewählt um Kurzschlüssen vorzubeugen.

Die CdS-Schichtdicke wurde dementsprechend gewählt ($d = 2700\text{ nm}$). Der Aufbau der gesamten Zelle ist in Abbildung 6.40 dargestellt.

Die Zelle wurde hinsichtlich ihrer Strom-Spannungscharakteristik sowie externen Quantenausbeute untersucht (Abbildung 6.41). Die gemessenen Kenndaten sind in Tabelle 6.8 aufgeführt. Auffällig ist die geringe Photoaktivität der Zelle im unbehandelten Zustand. Ebenso weist der flache Verlauf der Kennlinie auf einen besonders hohen Serienwiderstand hin.

Erst nach Durchführung eines nachträglichen Heizschrittes ist ein Photostrom zu verzeichnen. Die resultierende offene Klemmspannung von $V_{\text{OC}} = 210\text{ mV}$ stellt den höchsten im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Wert dar, liegt aber dennoch weit unter den berichteten offenen Klemmspannungen früherer Solarzellen ($V_{\text{oc}} \approx 600\text{ mV}$ [48]) sowie der gemessenen QFN-Aufspaltung von $\mu \approx 710\text{ mV}$ (vgl. Abschnitt 6.1.5).

Die Quanteneffizienz zeigt einen mit den CdS/ Cu_2S -Superstratzellen vergleichbaren spektralen Verlauf. Die berechnete Kurzschlussstromdichte fällt mit $J_{\text{SC}, 30\text{ min}@170^\circ\text{C}} = -2,03\text{ mA/cm}^2$ erwartungsgemäß gering aus.

Das als Kontaktmaterial verwendete ZnO:Al entwickelte bedingt durch die geringe Substrattemperatur bei der Abscheidung eine dunkle Färbung was aufgrund der damit verbundenen Absorptionsverluste als nachteilig für die Effizienz der Solarzelle angesehen werden muss. Um neben einer Verbesserung des Frontkontakts auch eine Reduktion des Serienwiderstands der Solarzelle zu erreichen, wurde eine weitere Zelle (CuS130) hergestellt, bei der als Frontkontakt bei Raumtemperatur deponiertes ITO verwendet wurde. Gleichmaßen wurde die CdS-Schichtdicke von 2700 nm auf 1300 nm sowie die Cu_2S -Schichtdicke von 1500 nm auf 1000 nm gesenkt. Die reduzierten Schichtdicken führten jedoch zur Ausbildung von Kurzschlüssen, wodurch keine vergleichenden Messungen an der Zelle durchgeführt werden konnten.

Daraus lässt sich schließen, dass die Herstellung mit thermisch nachbehandelten Schichten nicht ohne weiteres möglich ist. Die durch thermische Spannungen verursachte Rissbildung begünstigt die Ausbildung von Kurzschlüssen in der Solarzelle (vgl. Abbildung 6.6). Der Einsatz einer vergleichsweise dicken CdS-Schicht von $d = 2700\text{ nm}$ führte zwar zu einer Passivierung eventueller Rekombinationspfade. Die hohe Schichtdicke, verbunden mit der geringen Pro-

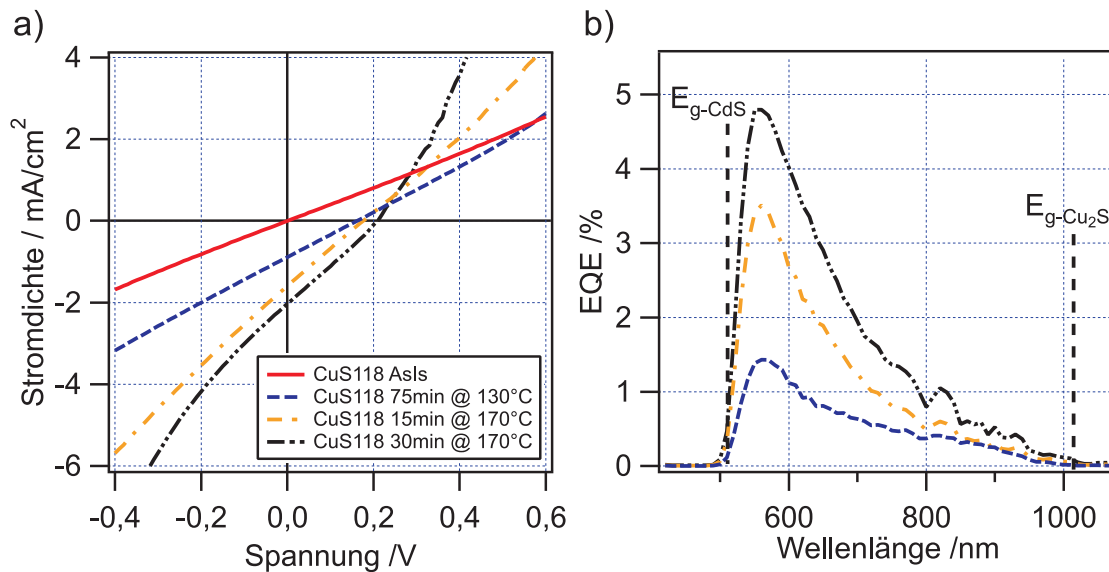


Abbildung 6.41.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuS118 für verschiedene Heizschritte

zesstemperatur, führte aber zu einem erhöhten Serienwiderstand und ist damit, abgesehen von ökologischen Gesichtspunkten, nicht zielführend.

CuS125:

Durch die Herstellung der CdS/Cu₂S-Solarzellen in Substratkonfiguration sind deutlich höhere Substrattemperaturen möglich als bei der Herstellung von Superstratzellen. Diesbezüglich wurden Solarzellen hergestellt, deren Cu₂S-Absorberschicht bei einer höheren Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden. In früheren Veröffentlichungen zur Herstellung von Cu₂S-Solarzellen mittels physikalischer Gasphasenabscheidung wurden unter Verwendung dieser Substrattemperatur die besten Ergebnisse erzielt [63, 135].

Die Abscheidung bei hohen Substrattemperaturen erlaubt eine Vergrößerung der Körner ohne die durch den nachträglichen Heizprozess induzierte Rissbildung. Abbildung 6.40 zeigt eine schematische Darstellung der Zelle CuS125. Die CdS-Schicht wurde hierbei in zwei Schritten abgeschieden, wobei beim zweiten Depositionsschritt ein Teil der Probe abgedeckt wurde. Auf diese Weise konnten auf einer Probe mehrere Zellen unterschiedlicher CdS-Schichtdicken realisiert werden. Bei der Darstellung der Messdaten ist daher jeweils zusätzlich die CdS-Schichtdicke aufgeführt.

Die Strom-Spannungskennlinie der Zelle sowie die Messung der externen Quantenausbeute sind in Abbildung 6.42 dargestellt. Die extrahierten Kenndaten sind Tabelle 6.8 zu entnehmen.

Tabelle 6.8.: Kenndaten der untersuchten Cu_2S -Substratzellen. Angegeben sind der Wirkungsgrad η , der Füllfaktor FF , die Kurzschlussstromdichte J_{SC} , die offene Klemmspannung V_{OC} sowie der Parallelwiderstand R_{P} der jeweils performantesten Zelle auf dem Substrat.

CuS118	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{\text{SC}}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_{\text{P}}/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{\text{S}}/\Omega \text{ cm}^2$
AsIs	0	0	0	0	-	-
75min @ 130°C	0,04	24,9	-0,89	162	182	183
15min @ 170°C	0,07	24,6	-1,56	181	108	123
30min @ 170°C	0,11	26,2	-2,03	210	106	76

CuS125 _{500 nm} CdS	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{\text{SC}}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_{\text{P}}/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{\text{S}}/\Omega \text{ cm}^2$
AsIs	0,25	32,6	-5,16	151	59	15
5min @ 130°C	0,02	24,2	-2,87	27	10	8
15min @ 130°C	0	25	-2,29	4	3	3

CuS125 _{1 μm} CdS	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{\text{SC}}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_{\text{P}}/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{\text{S}}/\Omega \text{ cm}^2$
AsIs	0,21	29,5	-6,85	103	21	12
5min @ 130°C	0,26	31	-6,35	133	38	16
15min @ 130°C	0,13	33,4	-3,89	96	48	14

CuS128 _{400 nm} CdS	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{\text{SC}}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_{\text{P}}/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{\text{S}}/\Omega \text{ cm}^2$
AsIs	0,01	26,3	-0,64	170	293	225
15min @ 130°C	0,04	25,5	-0,83	182	224	210

Im direkten Vergleich fällt auf, dass die Einzelzellen mit der dünneren CdS-Schicht zunächst eine höhere offene Klemmspannung und einen höheren Füllfaktor aufweisen als das Pendant mit der dickeren CdS-Schicht. Das Erhitzen der Zellen auf der Heizplatte für 5 min bei $T_{\text{Sub}} = 130^\circ\text{C}$ führt zu einer starken Veränderung der Kenndaten.

Bei der Zelle mit der dünneren CdS-Schicht kommt es bereits nach dieser kurzen Heizdauer zu einer starken Reduktion des Parallelwiderstands, welche die Ausbildung von Rekombinationspfaden impliziert. So kommt es insbesondere zu einem Einbruch der offenen Klemmspannung. Weitere Heizschritte führen zum Kurzschluss der Zelle. Die Zelle mit der dickeren Fensterschicht hingegen profitiert von der thermischen Nachbehandlung. Neben einer Steigerung des Füllfaktors ist erstaunlicherweise nach dem ersten Heizschritt ein Anstieg von Parallelwiderstand R_{P} sowie Serienwiderstand R_{S} zu verzeichnen. Zudem ist im Anschluss eine Erhöhung der externen Quantenausbeute für Photonenenergien

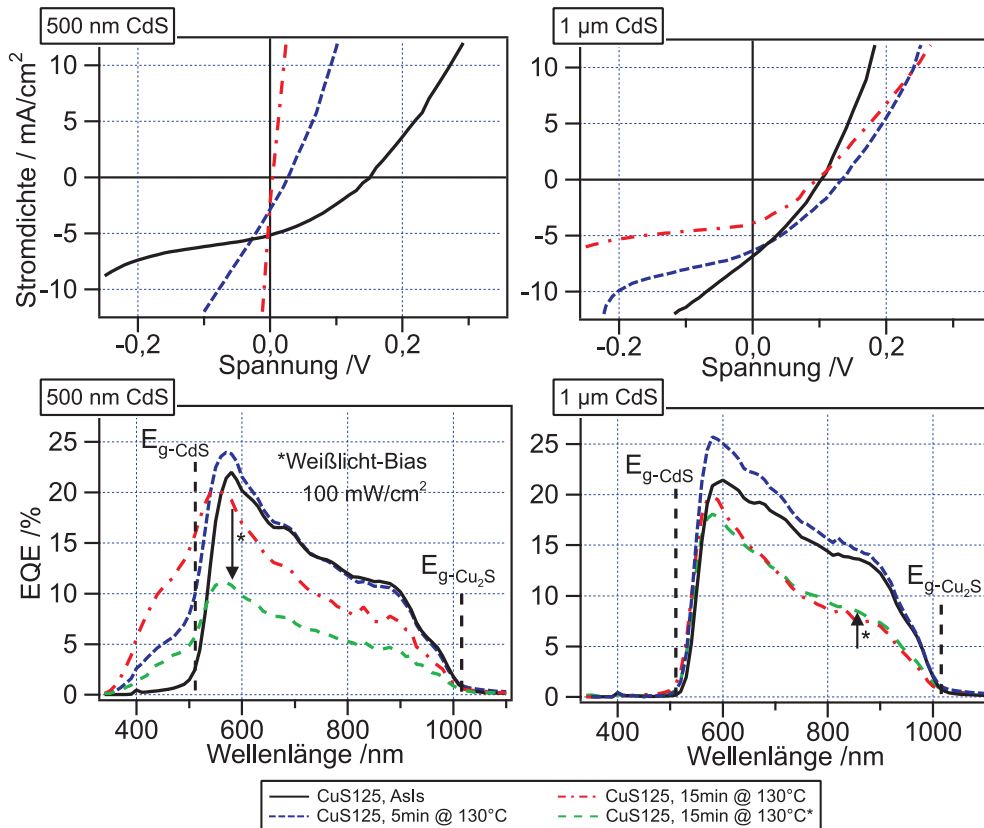


Abbildung 6.42.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuS125 für verschiedene CdS Schichtdicken und Heizschritte. Für den letzten Heizschritt wurden die EQE-Messungen mit und ohne Weißlicht-Bias ausgeführt.

unterhalb der Bandkante des CdS zu verzeichnen. Wie auch für Zelle CuS127 diskutiert, kann dies durch ein Ausheilen von Grenzflächendefekten sowie die Diffusion von Cu^+ -Ionen erklärt werden.

Messungen der EQE unter Weißlicht-Bias-Beleuchtung (vgl. Abbildung 6.42) unterstützen diese Vermutung. Während für Einzelzellen mit hoher CdS-Schichtdicke nahezu keine Veränderung der Quanteneffizienz beobachtet werden kann, wird die EQE für Einzelzellen mit geringerer CdS-Schichtdicke unter Bias-Beleuchtung maßgeblich reduziert. Dieses Verhalten spricht für die Bildung photoaktiver Rekombinationspfade wie CuS oder Cu_2S entlang der CdS-Korngrenzen [24, 176].

Verglichen mit den Superstratzellen sowie der Substratzelle CuS118 kann bei Beobachtung des spektralen Verlaufs der externen Quantenausbeute eine Erhöhung der Quantenausbeute im Bereich großer Wellenlängen nahe der Bandkante von Cu_2S verzeichnet werden.

Hier kommen zwei mögliche Erklärungen in Frage:

- Verbesserung der Volumeneigenschaften der Cu_2S -Schicht durch die Abscheidung bei $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$,
- Reduktion von Grenzflächendefekten an der $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche durch Umkehrung der Depositionsreihenfolge.

Letztere konnte im Rahmen von Grenzflächenexperimenten nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 6.2.1). Ob die Abscheidung bei $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ tatsächlich zu einer Vergrößerung der Diffusionslänge sowie einer Reduktion von Volumendefekten führt, bleibt jedoch fraglich. So konnte in der Hallmessung für die jeweiligen Schichten eine Mobilität von $\mu < 1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt werden. Zusätzlich fiel die PL-Ausbeute für diese Schichten sehr gering aus, was für eine verstärkte nicht-strahlende Rekombination — und somit für eine geringe Lebensdauer — spricht. Messungen der Lebensdauer durch zeitaufgelöste Photolumineszenz würden hier Klarheit schaffen.

Obwohl durch Verwendung einer bei hohen Substrattemperaturen abgeschiedenen Cu_2S -Schicht die Effizienz merklich gesteigert werden konnte, besteht nach wie vor eine deutliche Diskrepanz zu früheren Veröffentlichungen zu vergleichbaren Zellen [62, 63]. Zwar wird durch die Abscheidung bei hohen Substrattemperaturen der Schichtwiderstand des Cu_2S reduziert sowie die Korngröße erhöht (vgl. 6.1.4), diese Schichten zeichnen sich aber, wie mit Hilfe von XRD-Messungen nachgewiesen werden konnte, auch durch einen höheren Anteil elementaren Kupfers aus (vgl. Abschnitt 6.1.2). Diese Kupfereinschlüsse führen zu erhöhter nicht strahlender Rekombination im Absorber (vgl. Abschnitt 6.1.5). Auch fällt der Parallelwiderstand der Solarzelle gering aus, was auf eine hohe Dichte an Rekombinationspfaden schließen lässt. Dies lässt sich durch die Morphologie der verwendeten Cu_2S -Schichten erklären. Bereits in der Untersuchung mittels REM an dünneren Cu_2S -Schichten zeigte sich für hohe Substrattemperaturen ein inhomogenes Wachstum der Schichten. Auch in der Durchlichtmikroskopie zeigen sich die strukturellen Defekte in der Cu_2S -Schicht. Da die Aufnahme, methodisch bedingt, nicht an der Substratzelle selbst durchzuführen ist, wurde zu diesem Zweck eine Schicht mit identischen Abscheidparametern auf Glas hergestellt und untersucht. Die entsprechenden Aufnahmen zeigen eine hohe Dichte von Löchern mit Durchmessern von $D > 1\text{ }\mu\text{m}$ (siehe Abbildung 6.32 c)).

CuS128:

Einer der vorherrschenden Verlustmechanismen in der vorgestellten Substratzelle CuS125 ist die Ausbildung von Rekombinationspfaden durch Löcher in der Cu_2S -Absorberschicht. Aus diesem Grund wurde neben der CdS -Fensterschicht eine zusätzliche ZnO der Schichtdicke $d_{\text{ZnO}} = 50\text{ nm}$ deponiert. Die Verwen-

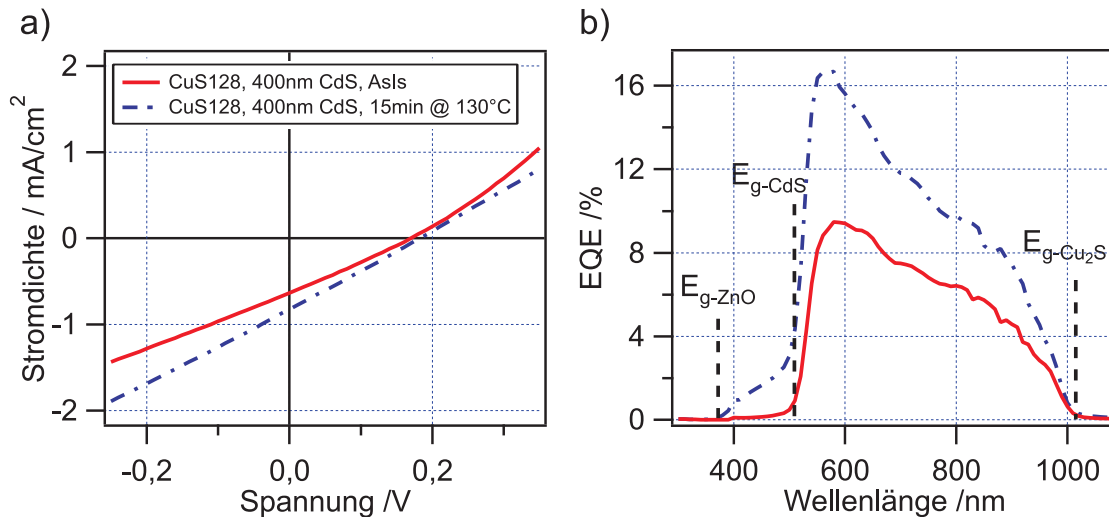


Abbildung 6.43.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuS128 mit CdS-Pufferschicht. Dargestellte Heizschritte: unbehandelt (AsIs) sowie geheizt bei $T_{\text{Sub}} = 130^\circ\text{C}$

derung einer Kombination aus CdS- und ZnO-Schichten findet seit langem erfolgreiche Anwendung in CIGS-Solarzellen [160]. Zusätzlich wurde die CdS-Schichtdicke leicht reduziert auf $d_{\text{CdS}} = 400\text{ nm}$. Auf einem Teil des Substrats wurde während der CdS-Abscheidung eine Schattenmaske aufgebracht. So entstanden zusätzlich drei Einzelzellen ohne CdS-Schicht, die vergleichend zu den ZnO/Cu₂S-Superstratzellen untersucht werden sollten. Der Aufbau der Substratzelle, einschließlich ausgewählter Depositionsparameter und Schichtdicken, ist in Abbildung 6.40 dargestellt. Die Abscheidung der ZnO-Schicht erfolgte bei Raumtemperatur ohne Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas. Für die genauen Depositionsbedingungen sei an dieser Stelle auf Kapitel 5.2 verwiesen.

Die Strom-Spannungskennlinie sowie die externe Quantenausbeute der besten Einzelzelle mit CdS-Fensterschicht sind in Abbildung 6.43 dargestellt. Die ermittelten Kenndaten sind für ausgewählte Heizschritte in Tabelle 6.8 aufgeführt. Die Zellen ohne CdS-Fensterschicht zeigten weder im unbehandelten noch im geheizten Zustand Photoaktivität, weshalb an dieser Stelle auf eine Darstellung dieser Messdaten verzichtet wird. Im unbehandelten Zustand weist die untersuchte Substratzelle CuS128 (400 nm CdS) eine ähnlich hohe offene Klemmspannung auf, wie das Pendant ohne ZnO Puffer (CuS125, 500 nm CdS). Auffällig ist der stark reduzierte Kurzschlussstrom, wobei die Diskrepanz bei Betrachtung der aus der EQE gewonnenen Kurzschlussstromdichte deutlich geringer ausfällt. Während die Kurzschlussstromdichte der Zellen nur schwer verglichen werden kann, lässt sich eine erhöhte Stabilität der Zellen verzeichnen. So führt trotz Reduktion der CdS-Schichtdicke ein Heizen der Zelle nicht unmittelbar zur Degradation. Vielmehr ist ein Anstieg der externen Quantenausbeute zu beobachten,

insbesondere für Photonenenergien oberhalb der Bandlücke des CdS. Durch die ZnO-Schicht und den damit verbundenen Serienwiderstand lassen sich Rekombinationspfade — wie sie durch eine Diffusion von Cu^+ -Ionen entstehen können — passivieren. Grabitz et al. stellten diesbezüglich Rechnungen an, wonach sich die Effizienz einer Solarzelle je nach Dichte und Anzahl von Rekombinationspfaden durch Einbringen eines solchen Serienwiderstands optimieren lässt [188]. Es ist anzunehmen, dass mit dem Einsatz der ZnO-Pufferschicht noch geringere CdS-Schichtdicken realisierbar sind. Dies würde wiederum zu geringeren Absorptionsverlusten in der CdS-Schicht und somit einer weiteren Steigerung der Kurzschlussstromdichte führen.

Wie die vorangehenden Experimente zeigen, scheint ein gänzlicher Verzicht auf die CdS-Schicht jedoch nicht praktikabel. Für keine der ZnO/ Cu_2S -Zellen weder in Superstrat-, noch in Substratkonfiguration konnten vergleichbar hohe offene Klemmspannungen erreicht werden.

Dies könnte unter anderem durch die Gitterfehlانpassung an der Grenzfläche zur Cu_2S -Schicht bedingt sein. Diese ist für die ZnO/ Cu_2S -Grenzfläche deutlich größer als für die CdS/ Cu_2S -Grenzfläche. So führt die Einführung der CdS-Pufferschicht zu einer besseren Gitterfehlانpassung und damit gleichermaßen zu einer Reduktion von Grenzflächendefekten [177]. Diese Reduktion der Gitterfehlانpassung durch Einbringen einer CdS-Pufferschicht spielt ebenfalls eine entscheidende Bedeutung in der Herstellung von CIGS-Solarzellen [24, 189].

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Das vorangehende Kapitel beschreibt die physikalische Gasphasenabscheidung sowie die Charakterisierung dünner Cu₂S-Schichten.

Neben der Optimierung des Abscheideprozesses wurden Grenzflächenexperimente durchgeführt um die Banddiagramme alternativer Devicestrukturen zu diskutieren. Aufgrund der durch diese Experimente gewonnenen Erkenntnisse wurden letztendlich Solarzellen hergestellt und charakterisiert. Im Folgenden sollen die diesbezüglich durchgeführten Experimente zusammenfassend diskutiert werden.

Herstellung dünner Cu₂S-Schichten im Ultrahochvakuum

Die Deposition der Cu₂S-Schichten erfolgte mittels thermischen Verdampfens im Ultrahochvakuum. Die resultierenden Schichteigenschaften ließen sich dabei durch geeignete Wahl der Depositionsparameter maßgeblich beeinflussen (vgl. Kapitel 5.2.1). Untersuchungen mittels HREM zeigten auf, dass die Deposition unter den gegebenen Randbedingungen bei sehr geringen Raten durchgeführt werden muss, um das Wachstum von Kupfernadeln auf der Probenoberfläche wirksam zu unterdrücken (siehe Abbildung 6.1). Dementsprechend wurden Schichten bei geringen Depositionsraten ($R \leq 1 \text{ Å/s}$) sowie unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden.

Untersuchungen der Schichten mittels PES zeigen, dass die Bindungsenergien der charakteristischen Emissionslinien (vgl. Tabelle 6.2) in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für Cu₂S sind (siehe Tabelle A.1). Unabhängig von der Wahl der Substrattemperatur konnten eine Stöchiometrie von Cu/S ≈ 2 sowie ein Valenzbandmaximum im Bereich um $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} \approx 0,2 \text{ eV}$ bestimmt werden. Die Bestimmung der Austrittsarbeit mittels UPS-Messungen ergab für alle untersuchten Proben einen Wert von $\Phi_{\text{Cu}_2\text{S}} = 5,2 \pm 0,1 \text{ eV}$.

Die Phasenbildung der Schichten wurde weitergehend mittels XRD untersucht. Im Gegensatz zu den PES-Messungen konnten hier deutliche Unterschiede festgestellt werden. So steigt für höhere Substrattemperaturen ab $T_{\text{Sub}} = 233 \text{ °C}$ der Anteil elementaren Kupfers an (vgl. Abbildung 6.4), was auf die stark unterschiedlichen Dampfdrücke von Kupfer und Schwefel zurückzuführen ist. Eine Reduktion des elementaren Kupferanteils ist zu erzielen, indem bei Raumtemperatur deponierte Schichten einem nachträglichen Heizschritt im Vakuum unterzogen werden, wodurch es zu einer Sulfurisierung des Kupfers kommt. Für diese Schichten konnte die vorliegende Phase durch Messungen unter streifenförmigem Einfall als monoklines Tief-Chalkosin ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$) identifiziert werden.

Die Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie finden sich in guter Übereinstimmung mit Messungen der optischen Transmission. Unabhängig von der verwendeten Substrattemperatur konnte für alle untersuchten Schichten eine direkte optische Bandlücke im Bereich von $E_g = 1,25 \pm 0,05$ eV bestimmt werden. Für hohe Substrattemperaturen führen Einschlüsse elementaren Kupfers zu Streuung und Absorption unterhalb der Bandkante.

Während der hohe Absorptionskoeffizient von $\alpha \geq 5 \cdot 10^4$ /cm bei $E_{ph} \geq 1,25$ eV größtmögliche Absorption bei gleichzeitig geringer Schichtdicke ermöglicht, entspricht die optische Bandlücke einem Shockley-Queisser-Limit (SQL) von $\eta \approx 33\%$ was — ausgehend von einem einfachen PN-Kontakt — nahezu das Optimum für einen Solarzellenabsorber darstellt [27].

Auch die Ergebnisse der Photolumineszenzmessung sind vielversprechend. So konnte für die nachträglich geheizten Schichten eine Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus von bis zu $\mu = 712$ meV bei Raumtemperatur und AM 1,5G äquivalenter Beleuchtung gemessen werden (vgl. Kapitel 6.1.5). Dieser Wert übertrifft die höchsten offenen Klemmspannungen für Cu_2S -basierte Solarzellen aus früheren Veröffentlichungen [169]. Da die QFN-Aufspaltung als obere Grenze für die offene Klemmspannung angesehen werden kann, impliziert dieses Ergebnis, dass das Potential von Cu_2S als alternativem Absorbermaterial noch nicht vollständig ausgeschöpft ist.

Einerseits handelt es sich bei den untersuchten Proben um phasenreines Tief-Chalkosin. Andererseits liegen die Dimensionen des Messfleckes der PL-Messung in der Größenordnung einzelner Kristallite. So kann davon ausgegangen werden, dass die positiven Messergebnisse zur QFN-Aufspaltung auch für anderweitig prozessierte Cu_2S -Schichten Gültigkeit besitzen.

Eine Übersicht über die Eigenschaften der Cu_2S -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur T_{sub} während der Abscheidung ist in Abbildung 6.44 gegeben. Trotz ihrer überwiegend positiven elektro-optischen Eigenschaften gestaltet sich der Einsatz der beschriebenen Schichten in Cu_2S -Dünnschicht-Solarzellen schwierig. Ein maßgebliches Problem hierbei ist die Morphologie der Schichten. Für die Herstellung phasenreinen Tief-Chalkosins bei gleichzeitigem Erreichen hoher Korngrößen ist, für ein Verdampfen aus der Verbindung, der zusätzliche Heizschritt unumgänglich. Die mechanische Spannung während des Aufheizvorgangs führt jedoch zu Rissen in der Schicht, die in der Solarzelle die Bildung von Kurzschlüssen begünstigen (vgl. Abbildung 6.6). Die Rissbildung ist bedingt durch den Phasenübergang von monoklinem Tief-Chalkosin zu hexagonalem Hoch-Chalkosin bei 103 °C [140] und dem daraus resultierenden hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Während eine geeignete Morphologie ebenfalls durch Deposition bei höheren Substrattemperaturen erreicht werden konnte, führen die stark unterschiedlichen Dampfdrücke von Kupfer und Schwefel zu einer Anreicherung elementaren

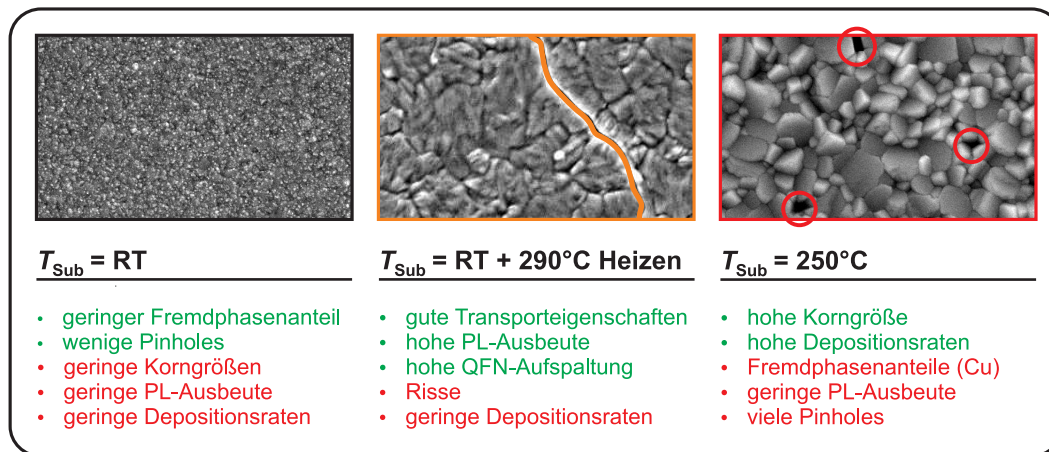


Abbildung 6.44.: Auswirkungen der Substrattemperatur T_{Sub} bei der Abscheidung auf die Materialeigenschaften dünner Cu_2S -Schichten

Kupfers in den Schichten. Um dies zu vermeiden, wäre es nötig den Schwefelpartialdruck in der Depositionskammer während der Abscheidung kontrollieren zu können. So ließen sich auch — durch eine dementsprechende Reduktion des Kupfernadelwachstums — höhere Depositionsraten realisieren.

Eine Möglichkeit, den Schwefelpartialdruck während der Abscheidung zu kontrollieren, wäre eine Ko-Verdampfung von Kupfer und Schwefel. Durch das Verdampfen reinen Schwefels würde der Basisdruck der Depositionskammer jedoch deutlich steigen (voraussichtlich $p \approx 10^{-6}$ mbar), was den Transfer ins integrierte System DAISY-MAT erheblich erschweren würde.

Eine interessante Alternative stellt ebenfalls das reaktive Sputtern von Kupfer unter Schwefelwasserstoff-Atmosphäre dar. Für diese Methode wurden von Vanhoecke et al. bereits die Umsetzbarkeit sowie eine entsprechende Skalierbarkeit demonstriert [62, 190].

Grenzflächenexperimente zur Untersuchung alternativer Solarzellenstrukturen auf Basis von Cu_2S -Absorberschichten

Solarzellen auf Basis von $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Heterokontakten stellten lange Zeit die vielversprechendsten und meisterforschten Dünnschichtsysteme dar (vgl. Kapitel 2.4.1). Aufgrund der hohen Degradation an der $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche und den damit verbundenen Stabilitätsproblemen früherer Zelldesigns ist die Erforschung alternativer Devicestrukturen unumgänglich. Diesbezüglich wurde bereits 1981 von Burgelman et al. der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Heterokontakt als vielversprechende Alternative eruiert [157]. Insbesondere bezüglich der Cu^+ -Ionen Diffusion sollte eine Fensterschicht aus ZnO Vorteile bieten [159, 191]. Im Rahmen dieser Arbeit

wurde daher die praktische Eignung einer solchen alternativen Fensterschicht untersucht. Ebenso wurde Cu_2O als alternatives Rückkontaktmaterial in Betracht gezogen, um eine Barrierenverteilung nach dem PIN-Prinzip zu realisieren.

Zur Bestimmung der Bandanpassung an den jeweiligen Heterogrenzflächen wurden mehrere Grenzflächenexperimente durchgeführt. Für eine detailliertere Beschreibung der Ergebnisse sei an dieser Stelle auf Kapitel 6.2 verwiesen.

Bei der Untersuchung der Bandanpassung am $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Heterokontakt konnte eine deutliche Diskrepanz bezüglich der Bandverbiegungen im Cu_2S abhängig von der Depositionsreihenfolge der Schichten festgestellt werden. Bei der Deposition von Cu_2S auf CdS führen Grenzflächendefekte in Form von CuS zu einem Pinning des Fermi-niveaus, wodurch die Ausbildung einer Bandverbiegung im Cu_2S unterbunden wird. Für die umgekehrte Reihenfolge konnten Liu et al. Bandverbiegungen im Cu_2S von bis zu 0,7 eV messen [132], was sich positiv auf die Ladungsträgertrennung auswirkt. Unabhängig von der Depositionsreihenfolge weist die $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Heterogrenzfläche eine sehr geringe Leitungsbanddiskontinuität von $\Delta E_{\text{LB}} \leq 0,1$ eV auf. Gleichzeitig bietet der Valenzbandoffset von $\Delta E_{\text{VB}} = 1,2 \pm 0,1$ eV eine Diffusionsbarriere für Minoritätsladungsträger.

Die Bestimmung der Bandanpassung an der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche lieferte ähnlich vielversprechende Werte. Auch hier konnten eine sehr geringe Leitungsbanddiskontinuität von $\Delta E_{\text{LB}} \leq 0,1$ eV sowie ein großer Valenzbandoffset bestimmt werden. Die Bandverbiegungen sowohl in der ZnO - als auch in der Cu_2S -Schicht fallen allerdings deutlich kleiner aus als für die $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche bestimmt. Demgemäß ist der Grenzflächendipol mit $\delta = 0,7 \pm 0,1$ eV entsprechend hoch. Diese Diskrepanz steht möglicherweise in Zusammenhang mit der Gitterfehl-anpassung an der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche, welche die Ausbildung von Grenzflächenzuständen begünstigt. Allerdings wird durch die verwendete Sputterdeposition des ZnO unter reduzierenden Bedingungen die Ausbildung großer Bandverbiegungen verhindert (vgl. Kapitel 7.2.1). Der entstehende Grenzflächen-Dipol lässt sich folglich auch durch eine Defektbildung im Cu_2S zur Einstellung des entsprechenden Fermi-niveaus erklären.

Neben der Ausbildung eines Grenzflächendipols lässt auch eine Veränderung des Cu-Augerparameters während der Deposition Rückschlüsse über die Defektbildung an der Grenzfläche zu. Bei starken Diskrepanzen zwischen den Verläufen der Bindungsenergien der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - sowie Cu LMM-Emissionslinien ist von einer Bildung unterstöchiometrischer Cu_{2-x}S -Phasen, beziehungsweise elementaren Kupfers, auszugehen. Bei der Beobachtung dieses Phänomens ist die Depositionsreihenfolge von großer Bedeutung. So stellte sich bei einer Abscheidung von Cu_2S auf CdS beziehungsweise ZnO die gewünschte Stöchiometrie erst nach einer gewissen Schichtdicke ein. Zusätzlich fiel die Bandverbiegung im Cu_2S jeweils geringer aus als für eine Deposition in umgekehrter Reihenfolge. Für die Herstellung von Solarzellen lässt sich daraus schlussfolgern, dass die jeweiligen

Heterogrenzflächen im Falle einer Substratstruktur eine geringere Defektdichte aufweisen.

Hinsichtlich des Rückkontakts wurden die Bandanpassungen von Cu_2S zu Au sowie Cu_2S zu Cu_2O untersucht. Es musste festgestellt werden, dass es bei der Deposition von Au auf Cu_2S zu einer Reduktion der Probenoberfläche kommt. Davon abgesehen wurde die Barrierenhöhe erwartungsgemäß zu $\Phi_B(\text{Cu}_2\text{S}/\text{Au}) = 0 \text{ eV}$ bestimmt. Besonders vielversprechend zeigte sich die Bandanpassung an der $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzfläche. Hier bietet ein hoher Leitungsbandversatz eine Diffusionsbarriere für Minoritätsladungsträger, während sich der geringe Valenzbandoffset von $\Delta E_{\text{VB}} = 0,2 \text{ eV}$ durch Einsatz einer höher dotierten Cu_2O -Schicht weiter optimieren lassen sollte. Für die Verwendung als Rückkontakt sollte bei der Cu_2O -Deposition jedoch zugunsten der Transporteigenschaften des Materials eine höhere Substrattemperatur gewählt werden (vgl. Kapitel 7.1.4).

Sowohl für die ZnO- als auch für die CdS-Fensterschicht lassen sich unter Verwendung des Cu_2O -Rückkontakts Devicestrukturen realisieren, deren Banddiagramme eine Barrierenverteilung nach dem PIN-Prinzip aufweisen. Um die Vorteile dieses Prinzips voll ausschöpfen zu können, sollten jedoch eine hohe Diffusionslänge sowie die Möglichkeit einer Variation des Fermi-niveaus in der Cu_2S -Schicht gegeben sein. Dabei sind insbesondere die Transporteigenschaften des Materials stark abhängig von den gewählten Depositionsparametern.

Wie zuvor beschrieben, erfordert die Herstellung phasenreiner Cu_2S -Schichten unter den gegebenen experimentellen Rahmenbedingungen die Durchführung eines nachträglichen Heizschrittes, die in der Prozessierung von Solarzellen eine besondere Herausforderung darstellt.

Herstellung und Charakterisierung von Cu_2S -Solarzellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Cu_2S -Solarzellen sowohl in Superstrat-, als auch Substratkonfiguration hergestellt. Zunächst sollte anhand von Zellen auf Basis der CdS/ Cu_2S -Heterogrenzfläche die prinzipielle Eignung der Cu_2S -Schichten für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen untersucht werden.

Eine der Zielsetzungen für die Herstellung der CdS/ Cu_2S -Solarzellen war die Reduktion der CdS-Schichtdicke gegenüber früheren Designs. Insbesondere für die Herstellung von Superstrat-Solarzellen stellte dies eine besondere Herausforderung dar. Unabhängig von der CdS-Schichtdicke führten höhere Substrattemperaturen während der Cu_2S -Abscheidung, durch die beschleunigte Degradation an der CdS/ Cu_2S -Grenzfläche, unmittelbar zur Ausbildung von Kurzschlüssen. Daher wurden die Cu_2S -Schichten bei Raumtemperatur abgeschieden, um die Volumeneigenschaften in einem nachfolgenden, deutlich kürzeren, Heizschritt zu optimieren. Die CdS-Schichtdicke wurde von $d_{\text{min}} \approx 100 \text{ nm}$ schrittweise erhöht, bis ab einer CdS-Schichtdicke von $d \approx 1500 \text{ nm}$ ein gleichrichtendes

Verhalten der Bauteile verzeichnet werden konnte.

Selbst für diese CdS-Schichtdicke zeigten die untersuchten Zellen nur geringe Effizienzen von maximal $\eta = 0,28\%$ (vgl. Kapitel 6.3.1, Zelle CuS124). Dabei betrug die höchste gemessene offene Klemmspannung $V_{OC_{max}} = 185\text{ mV}$. Die Kurzschlussstromdichte fiel mit $J_{SC_{max}} = -2,79\text{ mA/cm}^2$ gleichermaßen niedrig aus. Bei der Diskussion dieser Kenndaten kommen mehrere Verlustmechanismen in Frage.

Einerseits führen die geringe Korngröße sowie die schlechten Transporteigenschaften der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Cu_2S -Schichten zu einer Reduktion des Photostroms. Andererseits konnte im Rahmen des CdS/ Cu_2S -Grenzflächenexperiments eine hohe Dichte an Grenzflächendefekten am Frontkontakt nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Durch einen nachfolgenden Heizschritt konnte für geringe Heizdauern ein Anstieg des Füllfaktors sowie der offenen Klemmspannung beobachtet werden, die auf ein Ausheilen derartiger Grenzflächenzustände hinweisen. Für höhere Heizdauern und Temperaturen konnte jedoch eine rasche Degradation der Zellen beobachtet werden. Die Diffusion von Cu^+ -Ionen entlang der Korngrenzen der CdS-Schicht ist ein bekannter Degradationsmechanismus in CdS/ Cu_2S -basierten Dünnschichtsolarzellen (vgl. Abschnitt 2.4.1). Eine Reduktion des Parallelwiderstands R_p für längere Heizdauern weist auf die Ausbildung derartiger Rekombinationspfade hin. Somit ist auch ein nachträglicher Heizschritt zur Verbesserung der Volumeneigenschaften des Cu_2S nicht durchzuführen, ohne eine Degradation an der CdS/ Cu_2S -Grenzfläche in Kauf zu nehmen.

Die Ausbildung von Rekombinationspfaden in der CdS-Schicht durch ein nachträgliches Heizen der Zellen konnte durch EQE-Messungen mit Weißlicht-Bias nachgewiesen werden. Einerseits konnte durch den Heizschritt die EQE im kurzwelligen Bereich erhöht werden, andererseits wurde für diese Zellen ein signifikanter Einbruch der EQE unter Bias-Beleuchtung festgestellt. Diese Reduktion der Kurzschlussstromdichte ist auf die Ausbildung photoaktiver Shuntwiderstände entlang der Korngrenzen der CdS-Schicht — wie beispielsweise CuS, oder Cu_2S — zurückzuführen [24]. Unter Beleuchtung wird so der Parallelwiderstand R_p der Zelle reduziert und die Effizienz sinkt. Wie EQE-Messungen an Substratzellen mit unterschiedlichen CdS-Schichtdicken zeigen, ist hierbei die Dicke der Fensterschicht entscheidend. Während für Zellen mit einer dicken CdS-Schicht ($d \approx 1\text{ }\mu\text{m}$) kein Einfluss der Bias-Beleuchtung zu verzeichnen war, konnte für dünnere CdS-Schichten ($d \approx 500\text{ nm}$) eine Reduktion der integralen EQE um den Faktor 2 beobachtet werden (vgl. Abbildung 6.42).

Bezüglich der Diffusion von Cu^+ -Ionen in die Fensterschicht und der damit verbundenen Ausbildung von Rekombinationspfaden bietet der Einsatz einer Fensterschicht aus ZnO entscheidende Vorteile [159, 191]. Für Solarzellen in einer

ZnO/Cu₂S-Superstratstruktur konnte die Stabilität im nachträglichen Heizschritt maßgeblich gesteigert werden. Während die CdS/Cu₂S-Zellen bei einer Temperatur von $T_{\text{Sub}} \geq 170^\circ\text{C}$ bereits nach wenigen Minuten vollständig kurzgeschlossen waren, konnten für Superstratzellen mit ZnO-Frontkontakt Substrattemperaturen von bis zu $T_{\text{Sub}} \approx 270^\circ\text{C}$ gewählt werden, ohne eine vergleichbare Degradation hervorzurufen.

Durch die erhöhte Stabilität der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche konnten die Bedingungen des in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Heizschrittes nachempfunden werden. Dies führt zu einer Vergrößerung der Korngröße sowie einer Umwandlung unterstöchiometrischer Phasenanteile in der Cu₂S-Schicht (6.1). Zusätzlich ermöglicht der Verzicht auf die vergleichsweise dicke CdS-Schicht eine Reduktion des Serienwiderstands der Solarzellen.

Durch die verbesserten Volumeneigenschaften der Cu₂S-Schicht sowie den reduzierten Serienwiderstand der Zellen lassen sich höhere Kurzschlussstromdichten von bis zu $J_{\text{SCmax}} \approx -8,5 \text{ mA/cm}^2$ erreichen (vgl. Kapitel 6.3.1, Zellen CuS129, CuS131). Jedoch führt die Deposition von Cu₂S auf ZnO im Vergleich zur Deposition auf CdS — bei gleichbleibenden Depositionsbedingungen — zu einem verstärkten Kupfernadelwachstum. Die so entstehenden Shunts im Absorbermaterial limitieren die Ausbildung hoher Spannungen. Als mögliche Ursache für die veränderte Nukleation kommt die höhere Gitterfehlانpassung der Materialien [177, 178] in Betracht. Diese Beobachtung findet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des ZnO/Cu₂S-Grenzflächenexperiments — hierbei konnte für die Deposition von Cu₂S auf ZnO bis zu einer Schichtdicke von $d \approx 10 \text{ nm}$ die Bildung von Fremdphasen beobachtet werden. Ein Anstieg der EQE an der Bandkante der Fensterschicht unter Weißlicht-Biasbeleuchtung unterstützt diese Vermutung (vgl. Abbildung 6.39).

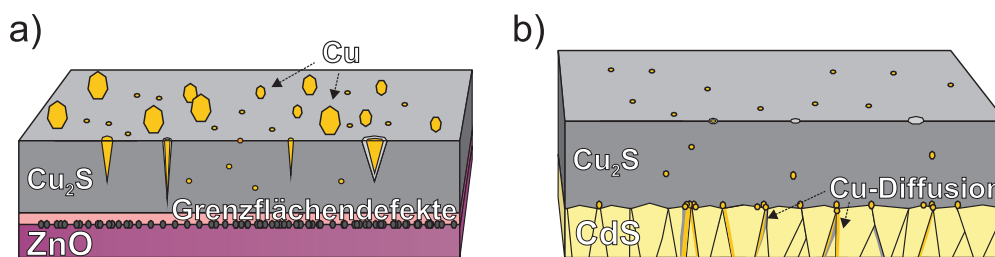


Abbildung 6.45.: Schematische Darstellung der vorherrschenden Verlustmechanismen in Cu₂S-Superstratsolarzellen. a) Die hohe Gitterfehlانpassung an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche resultiert in veränderter Keimbildung. Eine hohe Dichte an Grenzflächendefekten sowie verstärktes Kupfernadelwachstum sind die Folge. b) Durch Cu⁺-Ionen-Diffusion entlang der Korngrenzen der CdS-Schicht kommt es zur Ausbildung von Rekombinationspfaden.

Während bei der Prozessierung von CdS/Cu₂S-Superstratzellen die Degradation der CdS/Cu₂S-Heterogrenzfläche auf Grund von Cu⁺-Ionen-Diffusion der limitierende Faktor zu sein scheint, sind bei Verwendung einer ZnO-Fensterschicht eine hohe Dichte an Grenzflächenzuständen sowie der hohe Anteil an Rekombinationspfaden in der Absorberschicht die vorherrschenden Verlustmechanismen (vgl. Abbildung 6.45).

Ein weiteres Problem in der Prozessierung der Cu₂S-Superstratzellen ist die Morphologie der verwendeten Cu₂S-Schichten. Einerseits ist die mittlere Korngröße der bei Raumtemperatur prozessierten Schichten sehr gering, andererseits konnte mit Hilfe von Durchlichtmikroskop-Aufnahmen eine hohe Dichte an Pinholes in den Cu₂S-Schichten beobachtet werden (vgl. Abbildung 6.32).

Während sich letztere durch Verwendung eines zweistufigen Aufdampfprozesses bei Verwendung unterschiedlicher Raten reduzieren ließ, ist eine Vergrößerung der Kristallite hauptsächlich durch die höhere Substrattemperaturen bei der Abscheidung zu erreichen.

Durch die sehr langen Depositionsdauern von bis zu $t_{\text{dep}} \geq 12$ h stellt die Abscheidung bei hohen Substrattemperaturen eine erhebliche Belastung für die Grenzfläche des Frontkontakts dar. Um eine temperaturbedingte Degradation des Frontkontakts zu vermeiden empfiehlt sich daher die Herstellung von Solarzellen in Substratkonfiguration. Hierbei wird die Fensterschicht nach der Absorberschicht deponiert, wodurch es prozessbedingt möglich ist, bei der Cu₂S-Prozessierung mit deutlich höheren Substrattemperaturen zu arbeiten, beziehungsweise einen nachträglichen Heizschritt bei hohen Temperaturen in den Herstellungsprozess zu implementieren.

Bei den nachträglich geheizten Schichten führt die beobachtete Rissbildung (vgl. Abbildung 6.6) jedoch zur Ausbildung von Kurzschlüssen, wodurch auch hier besonders große CdS-Schichtdicken nötig sind um eine entsprechende Passivierung der Rekombinationspfade zu gewährleisten (Zelle CuS118).

Eine Verbesserung von Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor bei einer gleichzeitigen Reduktion der CdS-Schichtdicke lässt sich durch eine Cu₂S-Deposition bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 250$ °C (Zelle CuS125) erreichen. Obwohl die Kurzschlussstromdichte mit $J_{\text{SC}} = -6,85$ mA gegenüber allen anderen CdS/Cu₂S-Zellen deutlich verbessert werden konnte, ist die gemessene maximale offene Klemmspannung mit $V_{\text{OC}} \approx 100$ mV vergleichsweise gering. Dies lässt sich durch eine hohe Zahl an Pinholes in der Cu₂S-Schicht erklären, die durch Durchlichtmikroskopie-Aufnahmen nachgewiesen wurde (vgl. Abbildung 6.32). Zusätzlich wird durch den erhöhten Anteil elementaren Kupfers, in den bei $T_{\text{Sub}} = 250$ °C abgeschiedenen Cu₂S-Schichten (vgl. Abschnitt 6.1.2), die nicht-strahlende Rekombination von Ladungsträgern begünstigt, was sich negativ auf die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus — und somit die maximal erreichbare offene Klemmspannung — auswirkt.

Die Herstellung der Cu₂S-Solarzellen in Substratkonfiguration ermöglicht zwar den Einsatz geringerer CdS-Schichtdicken (CuS125: $d_{\text{CdS}} \geq 500 \text{ nm}$). Durch die geringe Schichtdicke wird jedoch die Ausbildung von Rekombinationspfaden an der CdS/Cu₂S-Grenzfläche begünstigt, wodurch die Stabilität der Solarzelle maßgeblich verringert wird.

Eine Passivierung dieser Rekombinationspfade lässt sich durch Einbringen einer undotierten ZnO-Pufferschicht realisieren. Auf diese Weise konnten höhere offene Klemmspannungen von bis zu $V_{\text{OC}} \approx 210 \text{ mV}$ gemessen werden (Zelle CuS128). Die Schichtdicke der ZnO-Schicht sollte dabei allerdings dahingehend angepasst werden, dass der Serienwiderstand der Solarzelle minimal bleibt. Durch das Einbringen der Pufferschicht ist es zudem möglich, die CdS-Schichtdicke weiter zu reduzieren, was einen positiven Einfluss auf die externe Quantenausbeute für Photonenenergien E_{ph} im Bereich $E_{\text{g-ZnO}} < E_{\text{ph}} < E_{\text{g-CdS}}$ hat (vgl. Abbildung 6.43).

Weder für die Superstrat- noch für die Substratkonfiguration gelang die erfolgreiche Implementierung eines Cu₂O-Rückkontaktes. Gemäß der Bandanpassung der Cu₂S/Cu₂O-Grenzfläche sollte die Bereitstellung einer Barriere für den Minoritätsladungsträger-Transport die Rekombination am Rückkontakt reduzieren. Jedoch bietet der Valenzbandoffset von $\Delta E_{\text{VB}} = 0,2 \text{ eV}$ eine zusätzliche Barriere im Valenzband, die in Kombination mit der geringen Mobilität der bei Raumtemperatur prozessierten Cu₂O-Schichten den gewünschten Effekt der Cu₂O-Schicht relativiert. Die Deposition eines konventionellen Au-Kontakts ($\Phi_{\text{B}}(\text{Cu}_2\text{S}/\text{Au}) = 0 \text{ eV}$) bietet hier die bessere Lösung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für die Herstellung effizienter Dünnschichtsolarzellen der Prozess für die Herstellung der Cu₂S-Schichten grundlegend überarbeitet werden muss. Dabei ist die Möglichkeit, den Schwefelpartialdruck während der Deposition kontrollieren zu können, von besonderer Wichtigkeit. Durch einen entsprechenden Prozess sollte es ebenfalls möglich sein, phasenreine Cu₂S-Schichten bei höheren Depositionsraten herzustellen. Bezüglich der Stabilität der untersuchten Zellen hat sich der Einsatz einer Fenster-schicht aus ZnO bewährt. Durch die hohe Dichte an Grenzflächendefekten an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche und die damit verbundene Rekombination von Ladungsträgern wird die Photospannung jedoch maßgeblich reduziert, weshalb ein gänzlicher Verzicht auf die CdS-Schicht nicht praktikabel ist.

Für die Abscheidung bei hohen Substrattemperaturen empfiehlt sich die Herstellung der Zellen in Substratkonfiguration. Durch die entsprechende Depositionssequenz konnte zudem eine weitere Reduktion von Grenzflächenzuständen nachgewiesen werden.

7 Kupfer(I)Oxid als alternatives Absorbermaterial

Das nachfolgende Kapitel befasst sich mit der Deposition und Charakterisierung von Cu_2O -Schichten und deren Verwendung als alternativem Absorbermaterial in Dünnschicht-Solarzellen. Der erste Abschnitt befasst sich mit der Optimierung der Abscheidebedingungen für die Abscheidung mittels RF Magnetron-Kathodenzerstäubung. Des Weiteren wurde in mehreren Grenzflächenexperimenten die Bandanpassung an der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzfläche untersucht. Auf Basis der Untersuchungen zu den $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Systemen sowie der Optimierung der Depositionsbedingungen wurden anschließend Solarzellen unterschiedlicher Devicestrukturen hergestellt und charakterisiert.

7.1 Präparation und Charakterisierung dünner Cu_2O -Schichten

Auch für die Verwendung von Cu_2O musste zunächst der Einfluss der Depositionsbedingungen auf die Schichteigenschaften untersucht werden. Die Abscheidung erfolgte durch reaktives RF-Sputtern von Cu in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Dabei wurden vorrangig die Substrattemperatur T_{Sub} und der Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung variiert. Analog zur Deposition von Cu_2S wurde auch bei der Cu_2O -Deposition der Einfluss eines nachträglichen Heizschrittes auf die Schichteigenschaften untersucht. Die grundlegende Vorgehensweise für die Deposition von Cu_2O -Schichten ist in Kapitel 5.2.2 beschrieben. Detailliertere Angaben zu den Abscheidebedingungen einzelner ausgewählter Proben sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

7.1.1 PES-Analyse

Durch das reaktive Sputtern von Cu in Sauerstoffatmosphäre ist die Ausbildung verschiedener Phasen möglich. Dabei hängt die Zusammensetzung der resultierenden Schicht maßgeblich vom Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung ab. Als mögliche Fremdphasen kommen insbesondere elementares Kupfer bei zu gering gewähltem Sauerstoffanteil sowie Kupfer(II)Oxid bei zu hoch gewähltem Sauerstoffanteil in Betracht.

Tabelle 7.1.: *Depositionsbedingungen ausgewählter Cu₂O-Schichten. Aufgeführt sind die Substrattemperatur während der Abscheidung T_{Sub} sowie während des nachträglichen Heizschrittes (*), die Abscheidedauer t_{Dep}, die Dauer des nachträglichen Heizschrittes t_{Heizen}, der Sauerstoffanteil im Prozessgas, die Stöchiometrie sowie die Schichtdicke d.*

Probe	Substrat	T _{Sub} /°C	t _{Dep} /min	t _{Heizen} /min	O ₂ /%	Cu _x O	d /nm
CuO39/40	ITO / XG	RT	60	-	3,7	1,88	450
CuO41/42	ITO / XG	RT+300*	60	60	3,7	1,96	440
CuO51	ITO / XG	RT	60	-	4,0	1,94	490
CuO62	ITO / XG	RT+300*	60	60	4,0	1,91	460
CuO46	ITO / XG	RT+200*	60	60	3,43	1,95	435
CuO48	ITO / XG	RT+300*	60	120	3,43	2,02	460
CuO53	ITO / XG	200	60	-	3,5	2,04	410
CuO55	ITO / XG	200	60	-	3,8	2,02	430
CuO54	ITO / XG	200	60	-	4	1,96	410
CuO60	ITO / XG	200	30	-	4,1	1,93	240
CuO59	ITO / XG	200	30	-	4,2	1,83	250

Identifikation von Fremdphasenanteilen mittels XPS

Bei der Charakterisierung mittels XPS können die Proben anhand charakteristischer Merkmale in den Spektren auf Anteile der zuvor genannten Fremdphasenanteile untersucht werden.

Im Fall von CuO-Anteilen sind im Cu 2p-Spektrum sogenannte Shake-off-Satelliten sichtbar (vgl. Kapitel 3.1). Diese entstehen vorrangig für Materialien mit unvollständig besetzten d-Orbitalen [105]. Cu(II) verfügt im Gegensatz zu Cu(I) über ein unvollständig gefülltes d-Orbital und kann anhand der auftretenden Satelliten-Emissionslinien von Cu(I) unterschieden werden [106, 107]. Die Satelliten-Emissionslinien liegen ca. 9 eV über der Bindungsenergie der Cu 2p_{3/2}-Emissionslinie und können selbst für geringe Konzentrationen von CuO aufgelöst werden. Zusätzlich weist die Cu 2p_{3/2}-Emissionslinie für CuO eine höhere Bindungsenergie auf (933,6 eV-933,8 eV) als für Cu₂O (932,4 eV-932,6 eV), wodurch im Falle eines Vorliegens von CuO-Anteilen eine Verbreiterung der Linie zu verzeichnen ist (vgl. Tabelle 7.2).

Um die Proben auf Anteile elementaren Kupfers zu untersuchen, empfiehlt es sich die Form der Cu LMM Auger-Emissionslinie zu betrachten. Hier besteht eine große Diskrepanz der materialspezifischen Bindungsenergien (siehe Tabelle 7.2), so dass für ein Vorliegen von Cu die zusätzliche Komponente in Form einer Schulter bei 568 eV sichtbar wird.

Abbildung 7.1 zeigt Spektren von Cu_2O -Schichten die bei Raumtemperatur

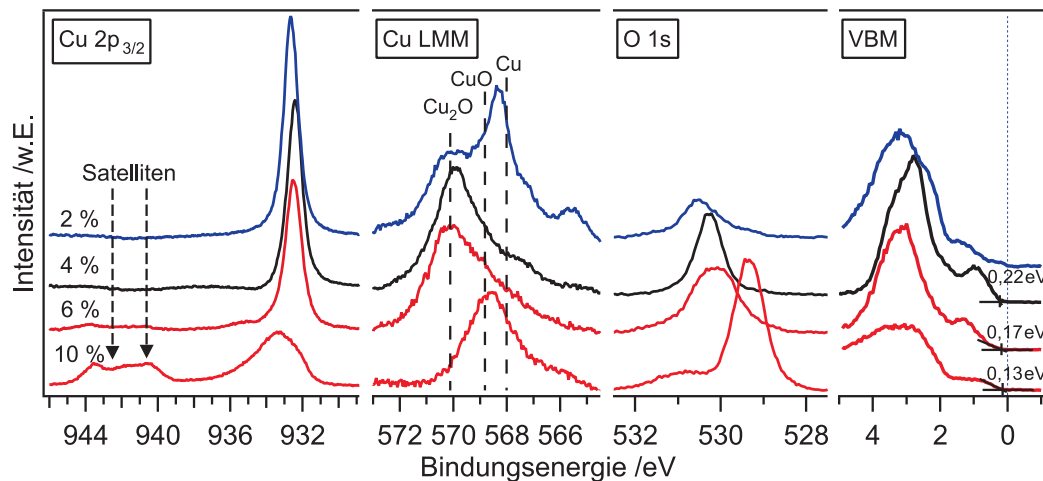


Abbildung 7.1.: Detailspektren für Cu_2O -Schichten abgeschieden bei Raumtemperatur sowie verschiedenen Sauerstoffanteilen. Deutlich sichtbar sind die charakteristischen Indikatoren der Fremdphasen CuO und Cu .

mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Prozessgas deponiert wurden. Dabei wurde der Sauerstoffanteil bewusst zu gering beziehungsweise zu hoch gewählt, um die charakteristischen Merkmale in den XP-Spektren hervorzuheben. Für die Abscheidung mit 10% Sauerstoffanteil weisen die stark ausgeprägten Satelliten sowie die Bindungsenergie der Cu LMM-Linie auf ein Vorliegen von CuO hin. Für 2% Sauerstoffanteil hingegen ist im Cu LMM-Spektrum die Komponente bei 568 eV deutlich sichtbar, was ein Vorliegen elementaren Kupfers impliziert. Für Proben die vorwiegend aus Cu_2O bestehen, ist die Identifikation dieser charakteristischen Merkmale deutlich schwieriger. Insbesondere die Schulter im Cu LMM-Spektrum ist für geringe Anteile elementaren Kupfers nur schwer auszumachen. Aufgrund der deutlichen Unterschiede bei den materialspezifischen Cu LMM-Bindungsenergien ist zusätzlich die Betrachtung des modifizierten Augerparameters (AP) (vgl. Kapitel 3.1) von Interesse. Anhand der in Tabelle A.1 aufgeführten Literaturdaten zu den Bindungsenergien von $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - sowie Cu LMM lassen sich materialspezifische Wertebereiche für den AP bestimmen. Eine Übersicht dieser Daten ist in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Während eine Differenzierung unterschiedlicher Oxidationsstufen ohne weiteres möglich ist, wird eine detailliertere Analyse des AP durch die Messungenauigkeit des Spektrometers beschränkt, da die resultierende Energie des AP sehr empfindlich auf Streckungen und Stauchungen des Spektrums reagiert.

Tabelle 7.2.: Bindungsenergien charakteristischer Photoemissionslinien ausgewählter Kupferverbindungen (aus Tabelle A.1), sowie der jeweils abgeleitete modifizierte Augerparameter.

	Cu 2p _{3/2} /eV	Cu LMM /eV	O 1s /eV	AP /eV
Cu	932,6-932,7	567,93-568,2	-	1851,2 ± 0,2
Cu₂O	932,4-932,6	570,1	530,2-530,5	1849,0 ± 0,1
CuO	933,6-933,8	568,8	529,6	1851,5 ± 0,1

Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes während der Deposition

Bei der reaktiven Sputterdeposition von Cu₂O ist es prozessbedingt möglich, durch Wahl des geeigneten Sauerstoffanteils während der Abscheidung gezielt Einfluss auf die Materialeigenschaften zu nehmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt. Während für eine Abscheidung bei Raumtemperatur aus vorangegangenen Arbeiten weitestgehend auf die Expertise aus vorangehenden Arbeiten zurückgegriffen werden konnte [133], mussten die optimalen Bedingungen für andere Substrattemperaturen jeweils neu eruiert werden. Im Folgenden wird dieser Vorgang anhand einer Cu₂O-Abscheidung bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ exemplarisch beschrieben. Hierzu wurden mehrere Proben bei unterschiedlichen Sauerstoffanteilen abgeschieden und mittels XPS charakterisiert. Die Herstellungsbedingungen sowie die mittels Profilometer ermittelten Schichtdicken sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die Ergebnisse der XPS-Messungen sind in Abbildung 7.2 dargestellt.

Zunächst scheinen sich die Detailspektren für die unterschiedlichen Sauerstoffanteile nicht wesentlich zu unterscheiden. Bei genauerer Betrachtung des Cu 2p- sowie des Cu LMM-Spektrums (siehe Abbildung 7.3) lassen sich, je nach Sauerstoffanteil, jedoch die oben genannten charakteristischen Indikatoren für Cu sowie CuO beobachten. So werden ab 4,2 % Sauerstoffanteil erste Anzeichen von Satellitenlinien sichtbar, die auf eine Bildung von CuO hinweisen. Für geringere Sauerstoffanteile bei der Abscheidung (3,5 % und 3,8 %) ist hingegen eine Schulter im Cu LMM-Spektrum sichtbar, die auf Anteile elementaren Kupfers hinweist. Für die Herstellung phasenreinen Kupfer(I)Oxids bei 200 °C Substrattemperatur empfiehlt sich daher unter den gegebenen Rahmenbedingungen (vgl. Kapitel 5.2.2) ein Sauerstoffanteil von 4,0 %-4,1 % im Prozessgas. Da die Identifikation von CuO mittels XPS erfahrungsgemäß zuverlässiger ist als die elementaren Kupfers, sollte im Zweifelsfall der höhere Sauerstoffanteil für die Deposition verwendet werden. Dieses Ergebnis verdeutlicht die hohe Sensitivität des Depositionsprozesses auf den gewählten Sauerstoffanteil und

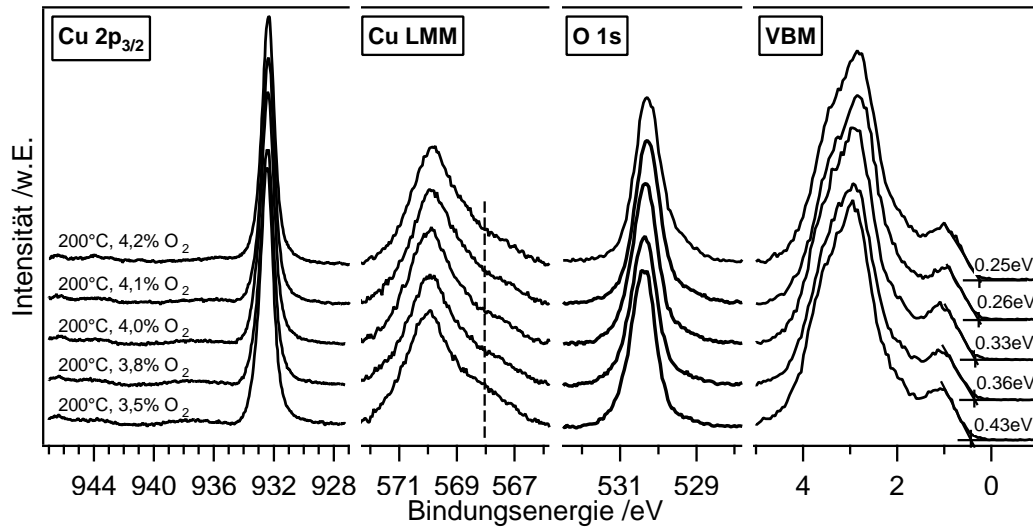


Abbildung 7.2.: Detailspektren für Cu_2O -Schichten abgeschieden bei verschiedenen Sauerstoffanteilen sowie einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}}=200^\circ\text{C}$.

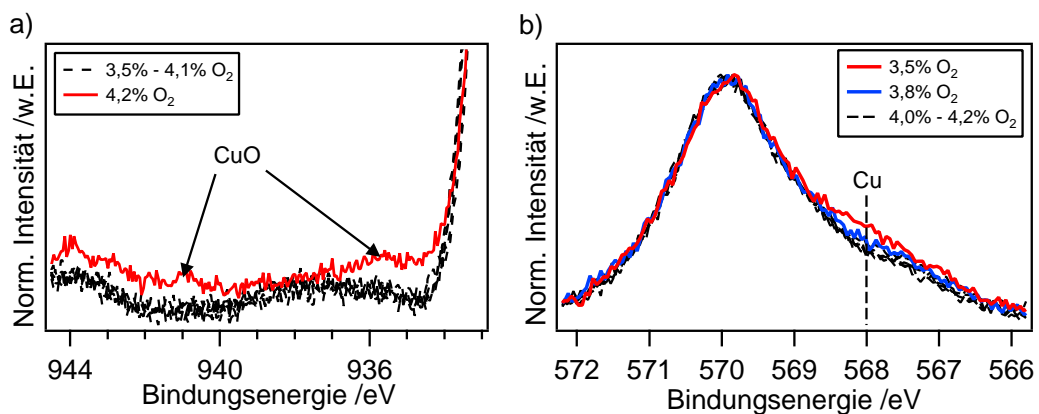


Abbildung 7.3.: Charakteristische Merkmale in XP-Detailspektren zur Identifikation von Fremdphasen in Cu_2O : a) Satellitenemissionen im $\text{Cu } 2p$ -Spektrum b) Schulter bei 568 eV im Cu LMM Spektrum. Dargestellt ist die normalisierte Intensität der in Abbildung 7.2 gezeigten Detailspektren.

unterstreicht gleichzeitig die Notwendigkeit einer regelmäßigen Kontrolle der verwendeten Parameter.

Eine Bestimmung der jeweiligen Bindungsenergien sowie der Stöchiometrie aus den in Abbildung 7.2 dargestellten Spektren gibt zusätzlich Aufschluss über den Einfluss des Sauerstoffanteils auf die Schichteigenschaften. Eine Auflistung der ermittelten Stöchiometrien sowie Bindungsenergien und Augerparameter ist in Tabelle 7.3 gegeben.

Tabelle 7.3.: Bindungsenergien charakteristischer Photoemissionslinien sowie Augerparameter der bei $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Cu_2O -Schichten.

Probe	$\text{O}_2/\%$	Cu_xO	$\text{Cu } 2p_{3/2}/\text{eV}$	$\text{Cu LMM}/\text{eV}$	$\text{O } 1s/\text{eV}$	VBM/eV	AP/eV
CuO53	3,5	2,04	932,47	570,00	530,40	0,43	1849,07
CuO55	3,8	2,02	932,44	569,93	530,38	0,36	1849,12
CuO54	4,0	1,96	932,42	569,93	530,35	0,33	1849,10
CuO60	4,1	1,93	932,37	569,84	530,29	0,26	1849,13
CuO59	4,2	1,83	932,37	569,82	530,27	0,25	1849,15

Obwohl ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Sauerstoffanteil und Stöchiometrie zu verzeichnen ist, ist der Augerparameter für alle untersuchten Schichten — trotz der in Abbildung 7.3 nachgewiesenen Fremdphasenanteile — im Rahmen der Messungenauigkeit gleich. Dabei sind die gemessenen AP in guter Übereinstimmung mit den aus Literaturdaten ermittelten Werten (vgl. Tabelle 7.2).

Ein weiterer interessanter Aspekt ist der Einfluss des Sauerstoffanteils auf die Dotierung der Schichten. Die intrinsische p-Dotierung des Kupfer(I)Oxids wird durch Kupfer-Leerstellen hervorgerufen [72]. Durch eine Anpassung des Sauerstoffanteils bei der Abscheidung ist es daher möglich, die Dotierung in einem gewissen Rahmen zu beeinflussen. So liegt für die bei 4,2 % abgeschiedene Probe das Valenzbandmaximum bei 0,25 eV, während für reduzierendere Bedingungen (3,5 % Sauerstoffanteil) ein Wert von 0,43 eV erreicht wird.

Die ebenda beschriebenen Effekte konnten unabhängig von der Substrattemperatur während der Abscheidung beobachtet werden. Während durch Änderungen des Aufbaus sowie durch Abscheidung bei unterschiedlichen Temperaturen der bei der Abscheidung verwendete Sauerstoffanteil nicht direkt vergleichbar ist, kann die aus XPS ermittelte Stöchiometrie als Maß für den Sauerstoffanteil der Schichten verwendet werden.

So ist eine Abhängigkeit des Valenzbandmaximums von der Stöchiometrie für den Großteil der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Cu_2O -Schichten zu erkennen (siehe Abbildung 7.4). Bei der Darstellung wurde bewusst auf diejenigen Proben verzichtet, die ausgeprägte Fremdphasenanteile aufwiesen. Erste Anzeichen von Satelliten sind typischerweise für Stöchiometrien von $\text{Cu}/\text{O} < 1,9$ zu erkennen. Eine Schulter im Cu LMM-Spektrum hingegen ist ab ca. $\text{Cu}/\text{O} > 2,0$ identifizierbar.

Es fällt auf, dass die Lage des Valenzbandmaximums auf einen Bereich zwischen 0,2 eV und 0,5 eV beschränkt ist, wobei die Abhängigkeit von Valenzbandmaxi-

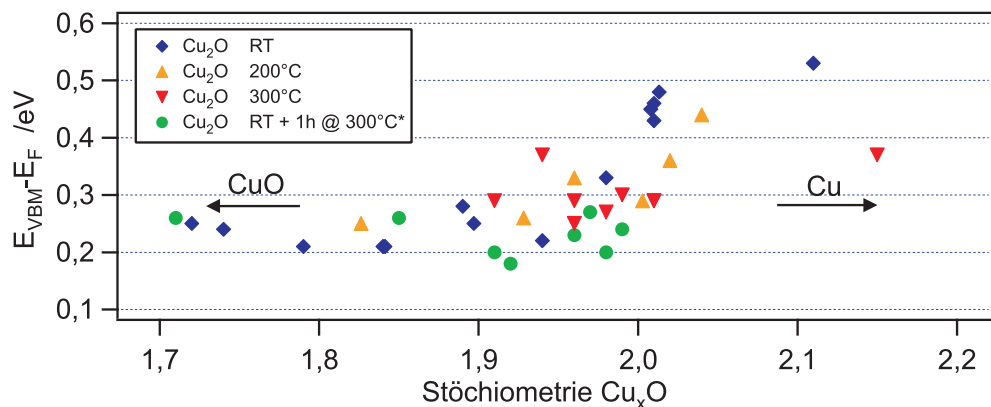


Abbildung 7.4.: Bindungsenergie des Valenzbandmaximums in Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Werte von $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} \approx 0,3 \text{ eV}$ weisen auf stöchiometrische Schichten hin, eine schwache Dotierung hingegen auf Kupferüberschuss. Für starke Abweichungen in der Stöchiometrie wird die Auswertung von E_{VBM} durch Fremdphasenanteile von CuO beziehungsweise Cu erschwert.

zum und Stöchiometrie für die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten am ausgeprägtesten ist. Insbesondere die bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Proben weisen unabhängig von der Stöchiometrie Valenzbandmaxima um 0,3 eV auf.

Einfluss des in-situ Heizschrittes

Analog zur Herstellung und Charakterisierung von Cu_2S wurden einige Cu_2O -Schichten nach der Abscheidung einem Heizschritt unterzogen. Die experimentellen Details dieser thermischen Nachbehandlung sind in Kapitel 5.2.2 beschrieben.

Nachdem festgestellt werden musste, dass ein Heizen im Vakuum zu einer raschen Reduktion der Probenoberfläche führt (vgl. Abbildung 7.7 e)), wurde während des Heizschritts, analog zu den Bedingungen während der Deposition, Sauerstoff zum Prozessgas hinzugefügt. Der Sauerstoffanteil betrug dabei 5 %.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der nachträgliche Heizschritt insbesondere aufgrund der positiven Auswirkungen auf die Transporteigenschaften der Schichten eingesetzt (vgl. Abschnitt 7.1.4). Mit XPS Messungen wurde überprüft, inwiefern der Heizschritt Auswirkungen auf die Dotierung sowie die Stöchiometrie der Probenoberfläche hat. Die relevanten Bindungsenergien sowie die aus XPS ermittelte Stöchiometrie einiger ausgewählter Proben sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Es muss festgestellt werden, dass auch unter Zugabe von Sauerstoff eine

Tabelle 7.4.: Bindungsenergien sowie Stöchiometrien aus XPS an unbehandelten sowie geheizten Cu₂O-Proben

Probe	T _{Sub} /°C	O ₂ /%	Cu _x O	Cu2p _{3/2} /eV	Cu LMM/eV	VBM/eV	AP/eV
CuO39	RT	3,7	1,88	932,45	570.05	0,3	1849,0
CuO41	RT+300*	3,7	1,96	932,35	570,05	0,23	1848,9
CuO51	RT	4	1,94	932,45	570.05	0,22	1849,0
CuO62	RT+300*	4	1,98	932,34	569,90	0,20	1849,04

geringfügige Reduktion der Probenoberfläche stattfindet. So ist bei beiden Probenpaaren jeweils ein Anstieg des Cu/O-Verhältnisses zu verzeichnen. Dies wird insbesondere bei den Proben CuO39/CuO41 deutlich. Hier zeigt die unbehandelte Probe geringe Anzeichen von Satelliten, die für die nachbehandelte Probe nicht nachgewiesen werden können (vgl. Abbildung 7.5).

Bemerkenswerterweise konnte für beide Probenpaare neben einem Anstieg des

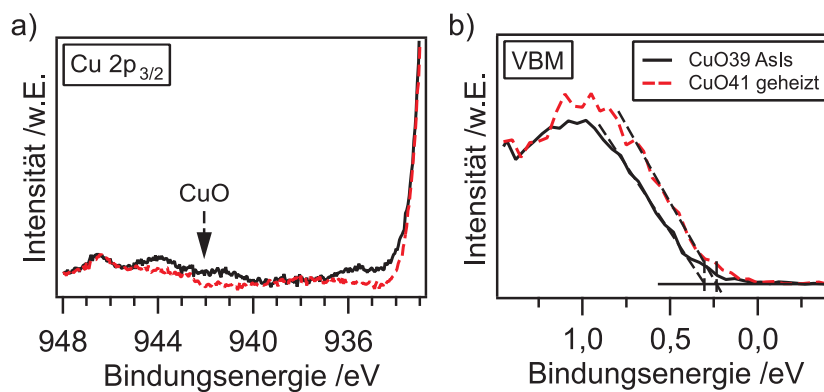
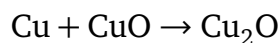


Abbildung 7.5.: Untersuchung des Einflusses des in-situ Heizschritts mittels XPS. a) Satellitenlinien im Cu 2p_{3/2}-Spektrum werden durch den nachträglichen Heizschritt reduziert. b) Durch den in-situ Heizschritt sinkt das VBM.

Cu-Gehalts auch eine Reduktion des VBM bestimmt werden, was dem in Abbildung 7.4 dargestellten Trend widerspricht.

Der beobachtete Effekt ist besonders ausgeprägt für die Proben CuO39 und CuO40. Hier weisen die Satellitenlinien im Cu 2p_{3/2}-Spektrum auf Fremdphasenanteile in Form von CuO hin. Ein geringer Anteil elementaren Kupfers kann jedoch weder durch XPS-, noch durch XRD-Messungen vollständig ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 7.1.2). Durch den in-situ Heizschritt ist es möglich, dass diese Fremdphasenanteile nach



zu Kupfer(I)Oxid reagieren. Eine Betrachtung der Bildungsenthalpien der beteiligten Verbindungen unterstützt diese Vermutung (vgl. Anhang Tabelle A.3). Je nach Cu/O-Verhältnis können durch diese Reaktion zusätzliche Kupfer-Leerstellen entstehen, die für die zunehmende p-Leitung verantwortlich sind.

Für eine weiterführende Diskussion des Einflusses des in-situ Heizschrittes auf die optischen sowie elektrischen Eigenschaften der Schichten sei an dieser Stelle auf die entsprechenden Abschnitte 7.1.4 sowie 7.1.5 verwiesen.

7.1.2 XRD-Analyse

Ergänzend zur Analyse mittels XPS wurden XRD-Messungen bei streifendem Einfall ($\Theta = 2^\circ$) an dünnen Cu_2O -Schichten auf Glas durchgeführt. Abbildung 7.6 zeigt die Diffraktogramme einiger ausgewählter Proben. Variiert wurden die Sub-

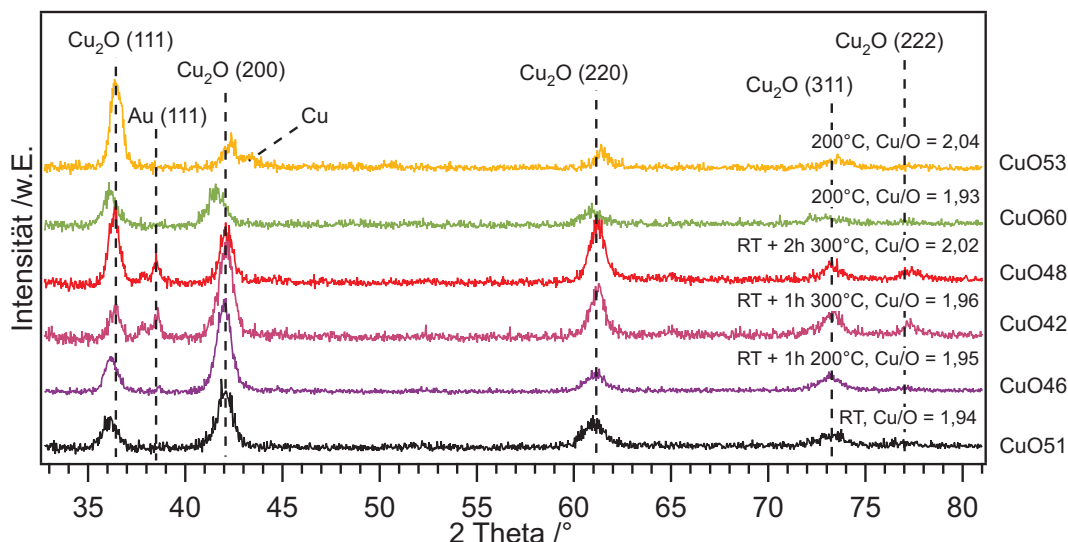


Abbildung 7.6.: XRD-Messung unter streifendem Einfall an dünnen Cu_2O -Schichten auf Glas. Die Au-Reflexe lassen sich auf die Kontaktpunkte für die Hallmessung zurückführen.

strattemperatur bei der Abscheidung sowie die Parameter des nachfolgenden in-situ Heizschrittes. Die Depositionsparameter der Schichten sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die Zuordnung der Reflexe erfolgte mit Hilfe von *Powder Diffraction Files* aus der ICDD-Datenbank (PDF4+, 2013). Bis auf wenige Ausnahmen ließen sich alle Reflexe der jeweiligen Diffraktogramme Cu_2O zuordnen. Für die Probe CuO53 konnte zusätzlich ein schwacher Reflex bei $43,5^\circ$ gemessen werden. Dieser lässt sich dem Cu(111)-Reflex zuordnen. Trotz des eindeutigen Nachweises von Cu-Überschuss in XPS- sowie Transmissionsmessungen (vgl. Kapitel 7.1.1

und 7.1.5)), fällt die Intensität des metallischen Cu-Reflexes sehr gering aus. Daraus lässt sich schließen, dass zum Nachweis geringer Mengen elementaren Kupfers ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis essentiell ist. Für die Proben CuO42 sowie CuO48 konnte ein zusätzlicher Reflex bei $38,5^\circ$ gemessen werden. Hier kommen CuO sowie Au als mögliche Phasen in Frage, da die Proben zuvor mit Goldkontakten für die Hallmessung versehen wurden. Anhand der XPS-Messung lässt sich ein Vorliegen von CuO jedoch ausschließen.

Zusätzlich wurden Messungen in 2-Theta-Geometrie durchgeführt. Aus den Positionen der (111)-, (200)- und (220)- Reflexe wurde, gemäß Gleichung 3.14, die Gitterkonstante bestimmt. Die Auswertung lieferte für alle Schichten Werte in einem Bereich von $a_{\text{XRD}} = 4,28 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und liegt damit in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $a = 4,2696 \text{ \AA}$ [3].

7.1.3 Untersuchung der Morphologie mittels REM

Bei der Verwendung der Cu_2O -Schichten in einem Bauteil ist die Morphologie von besonderem Interesse. Neben einer hohen Korngröße sollten die Schichten eine hohe Homogenität und möglichst wenige morphologische Defekte aufweisen, die zur Ausbildung von Kurzschlüssen führen können. Die Untersuchung der Morphologie erfolgte an dünnen Cu_2O -Schichten auf ITO- sowie AZO-Substraten. Untersucht wurde einerseits der Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie andererseits die Auswirkungen des nachträglichen in-situ Heizschrittes.

Die REM-Aufnahmen einiger ausgewählter Schichten sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Die Schichtdicke der untersuchten Proben liegt im Bereich von $d \approx 450 \text{ nm}$, ausgenommen von CuO61 (*Aufnahme f*), Schichtdicke $d \approx 900 \text{ nm}$). Die Aufnahmen wurden mit 100.000facher (*Aufnahmen a), b), d), e), f)*), beziehungsweise 150.000facher Vergrößerung (*Aufnahme c*)) erstellt.

Auffällig ist der hohe Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie der Schichten. Bei Raumtemperatur abgeschiedene Schichten (*Aufnahme a*)) weisen ein dichtes Gefüge kleiner Körner auf. Die Abmessungen der Körner belaufen sich dabei auf etwa 100 nm . Auch für eine Abscheidung bei $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ liegt die Korngröße, unabhängig von der Schichtdicke des untersuchten Films in dieser Größenordnung (*Aufnahmen e), f*)). Für diese Substrattemperatur ist jedoch eine Bildung kubischer Strukturen größerer Abmessungen auf der Probenoberfläche zu verzeichnen.

Eine drastische Veränderung der Morphologie ist ab einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ zu beobachten. Die Bildung größerer globularer Strukturen führt zu starken Inhomogenitäten in der Schicht. Wie Versuche zur Herstellung

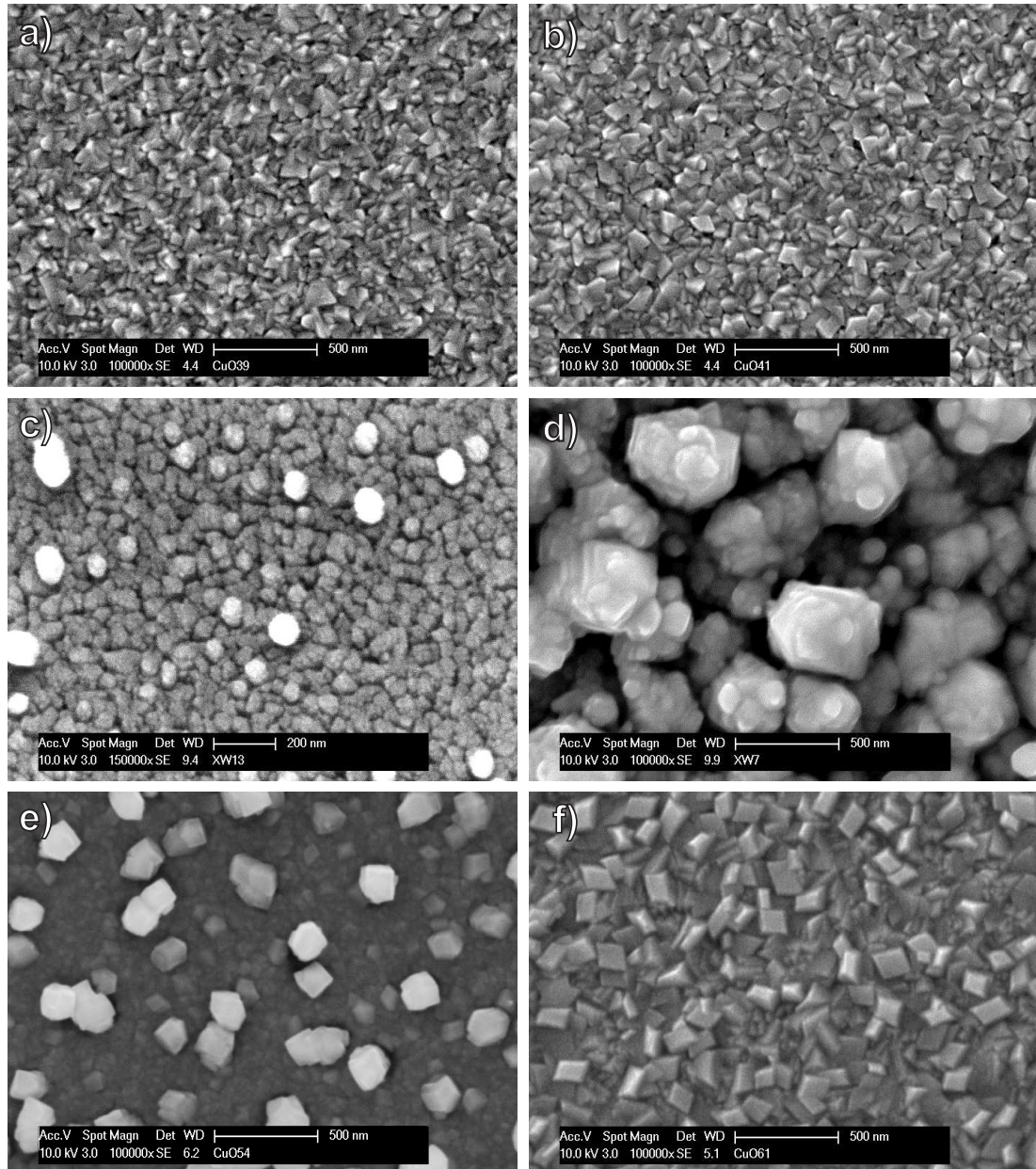


Abbildung 7.7.: Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie der Cu_2O -Schichten. Die Substrattemperaturen während der jeweiligen Abscheidung betrugen: a) RT ($d \approx 450 \text{ nm}$), b) RT Deposition + 1 h Heizen bei 300°C und $5\% \text{ O}_2$ ($d \approx 450 \text{ nm}$), c) RT Deposition + 1 h Heizen bei 300°C ohne O_2 ($d \approx 450 \text{ nm}$), d) 300°C ($d \approx 450 \text{ nm}$), e) 200°C ($d \approx 450 \text{ nm}$), f) 200°C ($d \approx 900 \text{ nm}$).

von Cu_2O -Solarzellen bei $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ zeigten, führt dies zur Ausbildung von Kurzschlüssen durch die Deposition des Rückkontaktes (vgl. Abschnitt 7.3). Diesbezüglich stellt die in-situ Heizbehandlung der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten eine interessante Alternative dar. Da ein Tempern der

Schichten im Vakuum zu einer starken Reduktion der Probenoberfläche führte (Aufnahme c)), wurde der Heizschritt unter Beimischung von Sauerstoff (vgl. Kapitel 5.2.2) durchgeführt. Im Gegensatz zu Cu₂S konnte für Cu₂O kein Kornwachstum durch die Heizbehandlung verzeichnet werden. Im direkten Vergleich (Aufnahmen a), b)) scheint die Morphologie unverändert.

7.1.4 Elektrische Charakterisierung

Tabelle 7.5.: Ergebnisse der Hall-Messung an dünnen Cu₂O-Schichten auf Glas. Dargestellt sind die Substrattemperatur T_{Sub} während der Abscheidung und während des nachträglichen Heizschrittes (*), der Sauerstoffanteil während der Abscheidung, die Stöchiometrie Cu_xO, die Leitfähigkeit σ , die Ladungsträgerkonzentration n sowie die Mobilität μ .

Probe	$T_{\text{Sub}}/^{\circ}\text{C}$	O ₂ /%	Cu _x O	$\sigma/\text{S/cm}$	$n/\text{1/cm}^3$	$\mu/\text{cm}^2/\text{Vs}$
CuO40	RT	3,7	1,88	$3,3 \times 10^{-3}$	-	-
CuO42	RT+300*	3,7	1,96	$9,6 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{15}$	20,8
CuO51	RT	4	1,94	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{15}$	3,7
CuO62	RT+300*	4	1,98	$8,3 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{15}$	20,0
CuO46	RT+200*	3,43	1,95	$2,4 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{15}$	13,1
CuO48	RT+300*	3,43	2,02	$8,1 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{15}$	15,6
CuO54	200	4	1,96	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{14}$	7,4
CuO60	200	4,1	1,93	$6,9 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{15}$	12,1

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften wurden Hall-Messungen an dünnen Cu₂O-Schichten auf Borosilikatglas durchgeführt. Dabei stand der Einfluss der Substrattemperatur sowie des Sauerstoffgehalts im Vordergrund. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 7.5 aufgeführt. Die Sauerstoffgehalte während der Abscheidung sind aufgrund von Änderungen des experimentellen Aufbaus nicht uneingeschränkt vergleichbar. Daher wurden als Maß für den jeweiligen Sauerstoffgehalt der Schichten zusätzlich die Stöchiometrien aus XPS-Messungen aufgeführt. Für die detaillierten Depositionsbedingungen sei an dieser Stelle auf Tabelle 7.1 verwiesen.

Die Hall-Messung zeigt, dass die Mobilität der Schichten maßgeblich durch die thermische Nachbehandlung verbessert werden kann. Die Mobilität steigt dabei mit zunehmender Annealingtemperatur (CuO46/CuO48). Auf diese Weise konnten Werte von bis zu $\mu = 20,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden (CuO42).

Lee et al. konnten für reaktiv gesputterte Cu₂O-Schichten eine ähnliche Abhängigkeit von der Substrattemperatur feststellen. Für eine Substrattempera-

tur von $T_{\text{Sub}} \approx 700^\circ\text{C}$ konnten sie Korngößen von $1\ \mu\text{m}$ sowie Mobilitäten von $\mu = 62\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ erreichen [192].

Der Literaturwert für monokristallines Cu_2O liegt bei $\mu \approx 70\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ [43]. Die Diskrepanz der gemessenen Werte zu diesen Literaturdaten lässt sich auf die niedrigeren Abscheidetemperaturen und die damit verbundene geringere Korngröße zurückführen (vgl. Abbildung 7.7).

Bemerkenswert ist, dass sowohl für thermisch nachbehandelte als auch direkt mit höherer Substrattemperatur abgeschiedene Proben vergleichbare Resultate erzielt werden konnten. Bedingung ist jedoch jeweils ein ausreichender Sauerstoffgehalt in den Schichten.

Durch die Verwendung höherer Substrattemperaturen lässt sich auch ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration feststellen. Hier überwiegen jedoch die Auswirkungen von reduzierenden Abscheidebedingungen, die zu Einschlüssen elementaren Kupfers im Probenvolumen führen können.

7.1.5 Optische Charakterisierung

Im folgenden Kapitel werden die optischen Eigenschaften der Cu_2O -Schichten untersucht und diskutiert. Die an dieser Stelle vorgestellten Messungen beschränken sich im Gegensatz zur Charakterisierung von Cu_2S auf Messungen der optischen Transmission. Aufgrund methodisch bedingter Einschränkungen konnten leider keine PL-Messungen an Cu_2O -Schichten durchgeführt werden. Die große optische Bandlücke des Materials erfordert eine entsprechend hohe Anregungsenergie $E = h\nu > E_g$ des Lasers bei der PL-Messung. Der für die Charakterisierung von Cu_2S verwendete PL-Aufbau der AG Greco verfügt über einen frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser bei einer Wellenlänge von $532\ \text{nm}$ ($\approx 2,33\ \text{eV}$), so dass eine Messung der PL an Cu_2O nicht möglich war.

Aufgrund der Avisierung von Cu_2O als Material für photovoltaische Anwendungen sind dessen optischen Eigenschaften in einer Vielzahl von Veröffentlichungen diskutiert worden [3, 79–81].

Im Folgenden werden Messungen der Transmission an dünnen Cu_2O -Schichten auf Glas diskutiert. Die entsprechenden Messungen wurden an der TU-Darmstadt mit einem UV/VIS/NIR-Spektrometer¹ durchgeführt. Aus den Messungen der Transmission wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Schichtdicke d und unter Vernachlässigung der Reflexion nach Gleichung 6.2 die jeweiligen Absorptionskoeffizienten bestimmt.

Zunächst wurde der Einfluss der in-situ Heizbehandlung untersucht. Dazu wurden zwei Probenpaare (CuO40/CuO42 , CuO51/CuO62) von jeweils unbehan-

¹ Typ: Lambda 900, Fa: Perkin Elmer

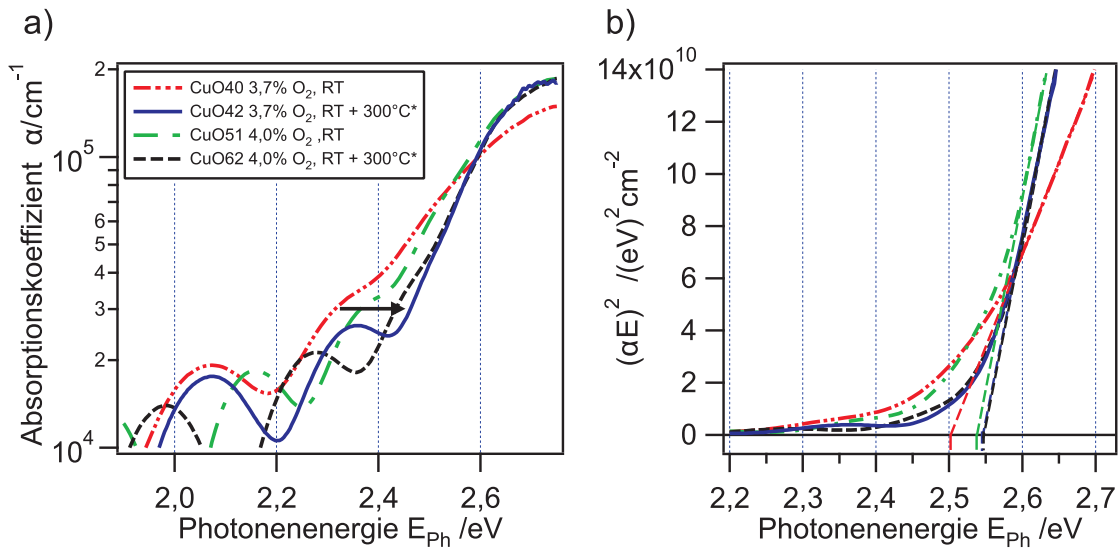


Abbildung 7.8.: a): Absorptionskoeffizient ausgewählter Cu_2O -Schichten in Abhängigkeit der Photonenenergie E_{ph} . Der nachträgliche Heizschritt ist mit * gekennzeichnet. b) Tauc-Plot zur Bestimmung der Bandlücke.

delten sowie nachträglich geheizten Schichten untersucht. Die Abscheidebedingungen der oben genannten Schichten sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Abbildung 7.8 zeigt den spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten α sowie den Tauc-Plot zur Bestimmung der optischen Bandlücke für diese Schichten. Ab einer Photonenenergie von $E_{\text{ph}} > 2,6 \text{ eV}$ verfügen alle Schichten über einen hohen Absorptionskoeffizienten von $\alpha \geq 1 \cdot 10^5 / \text{cm}$. Die Absorption unterhalb der optischen Bandlücke weist starke Interferenzeffekte auf wodurch eine Auswertung erschwert wird. Für die jeweils unbehandelten Proben CuO40 sowie CuO51 kann jedoch eine erhöhte Absorption im Bereich um 2,3 eV festgestellt werden, die durch den in-situ Heizschritt reduziert wird. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der XPS-Messung kann angenommen werden, dass es sich hierbei um die Absorption geringfügiger Anteile von CuO handelt, die durch den Heizschritt zu Cu_2O umgesetzt werden (vgl. Abschnitt 7.1.1).

Die optische Bandlücke kann mit Hilfe eines Tauc-Plot bestimmt werden. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 7.6 aufgeführt. Für alle untersuchten Schichten konnte eine direkte optische Bandlücke von $E_{\text{g-optisch}} \approx 2,55 \text{ eV}$ bestimmt werden. Einzig für Probe CuO40 fällt der Wert etwas geringer aus, was durch die vermehrten Anteile an CuO erklärt werden kann (vgl. Abbildung 7.5). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Es besteht zwar bereits bei 2,17 eV ein Absorptionsübergang, dieser ist aber nach der Paritätsregel verboten, weshalb in diesem Bereich fast keine Absorption verzeichnet werden kann. Erlaubte Übergänge existieren ab einer Energie von 2,5 eV, was dem Über-

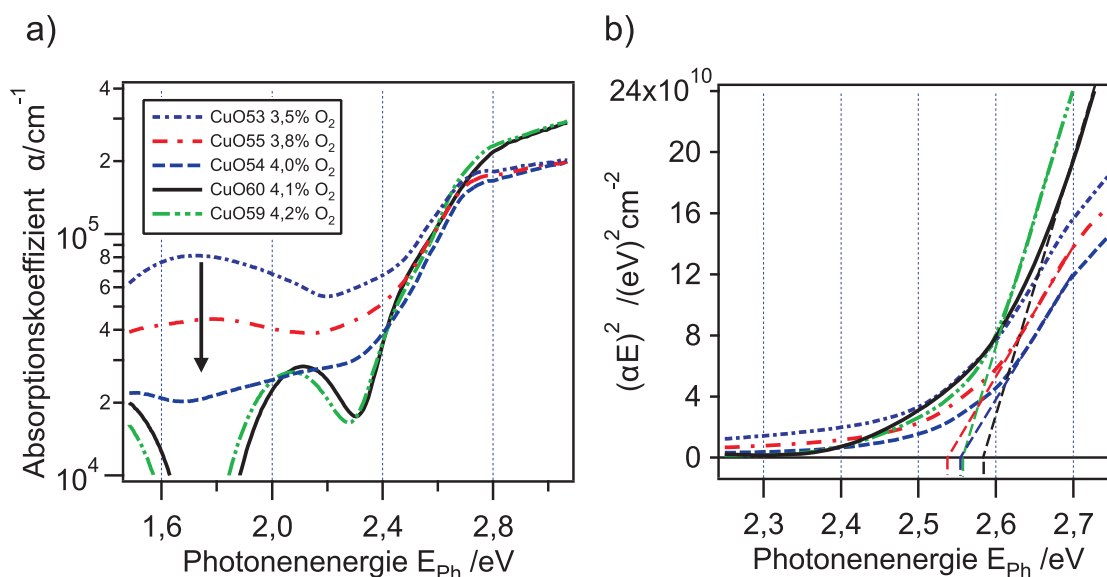


Abbildung 7.9.: a): Absorptionskoeffizient ausgewählter Cu_2O -Schichten in Abhängigkeit der Photonenenergie E_{ph} . Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung kommt es zu Absorption unterhalb der optischen Bandlücke. b) Tauc-Plot zur Bestimmung der Bandlücke.

gang $\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-$ entspricht (vgl. Kapitel 2.4.2) [3]. Eine starke Absorption ist jedoch erst für Photonenenergien ab $E_{\text{ph}} \geq 2,6 \text{ eV}$ gegeben [3, 79].

Für die Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffanteils auf die optischen Eigenschaften der Schichten wurden dünne Cu_2O -Schichten auf Glassubstraten verwendet. Die Abscheidung erfolgte bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ sowie jeweils unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Prozessgas. Eine Übersicht über die jeweiligen Proben ist in Tabelle 7.3 gegeben. Die ITO-Substrate sowie Glassubstrate waren dabei auf dem jeweils gleichen Probenträger montiert, so dass von identischen Bedingungen bei der Abscheidung ausgegangen werden kann.

Bereits in der XPS-Untersuchung zeigte sich ein erhöhter Anteil elementaren Kupfers für Schichten, die bei geringen Sauerstoffanteilen (3,5 % und 3,8 %) abgeschieden wurden. Für höhere Sauerstoffanteile (4,2 %) konnten Satellitenemissionen identifiziert werden, die auf ein Vorliegen von CuO in den Schichten hinweisen (vgl. Abschnitt 7.1.1).

Diese Ergebnisse spiegeln sich auch in den spektralen Verläufen der Absorption wider. Für die sauerstoffarmen Schichten ist je nach verwendetem Sauerstoffanteil eine hohe Absorption unterhalb der optischen Bandlücke zu beobachten (siehe Abbildung 7.9 a)). Diese ist auf Streuung an den metallischen Fremdphasenanteilen in der Schicht zurückzuführen. Zusätzlich sorgt eine rauere Probeno-

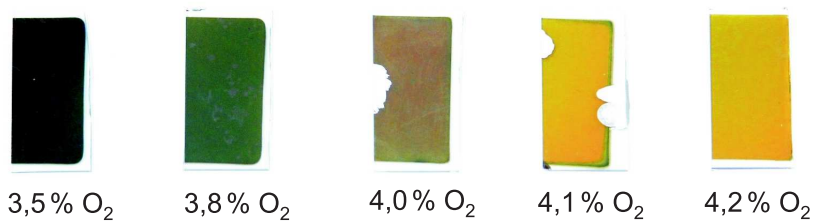


Abbildung 7.10.: Farbeindruck der bei $T_{\text{Sub}}=200^{\circ}\text{C}$ hergestellten Cu_2O -Schichten: Anteile elementaren Kupfers streuen das Licht und verursachen Absorption unterhalb der optischen Bandlücke.

berfläche für weniger Interferenzeffekte für Photonenenergien $E_{\text{ph}} < 2,5 \text{ eV}$. Die beobachtete Absorption unterhalb der optischen Bandlücke macht sich auch im optischen Farbeindruck der Schichten bemerkbar und bietet so einen zusätzlichen Indikator für das Vorliegen metallischer Kupfereinschlüsse. Abbildung 7.10 zeigt ein Foto der untersuchten Schichten.

Der Tauc-Plot zur Bestimmung der optischen Bandlücke der Schichten ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Unabhängig vom verwendeten Sauerstoffanteil konnte eine direkte optische Bandlücke von $E_{\text{g-optisch}} \approx 2,55 \text{ eV}$ bestimmt werden. Für die kupferreicheren Schichten ist eine Auswertung jedoch durch die starke Absorption unterhalb der Bandlücke erschwert. Eine Auflistung der ermittelten Bandlücken ist in Tabelle 7.6 gegeben.

Tabelle 7.6.: Optische Bandlücken dünner Cu_2O -Schichten, bestimmt mit Hilfe von Transmissionsmessungen

Probe	CuO40	CuO42	CuO51	CuO62	CuO54	CuO55	CuO59	CuO60
E_{g}/eV	2,50	2,55	2,54	2,55	2,55	2,53	2,55	2,58

Auswirkungen der optischen Bandlücke auf die maximal erreichbare Effizienz

Durch die Diskrepanz zwischen optischer und direkter Bandlücke von Cu_2O [193] muss die maximal erreichbare Effizienz von Cu_2O -basierten Solarzellen re-evaluiert werden. Die Berechnung des Shockley-Queisser-Limits setzt voraus, dass sowohl die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus als auch die Absorption von Photonen durch die gleiche Bandlücke E_g limitiert sind. Für eine Bandlücke von $E_g = 2,17 \text{ eV}$ berechnet sich das SQL zu $\eta_{\text{SQL}}(E_g = 2,17 \text{ eV}) \approx 20 \%$ [3].

Ausgehend von einer optischen Bandlücke von $E_{g\text{-optisch}} = 2,5 \text{ eV}$ würde die Erzeugung von Exzitonen allerdings auf den Bereich $h\nu \geq 2,5 \text{ eV}$ beschränkt, der Kurzschlussstrom also maßgeblich reduziert werden.

Das Shockley-Queisser-Limit für einen Solarzellenabsorber mit $E_g = 2,5 \text{ eV}$ beträgt $\eta_{\text{SQL}}(E_g = 2,5 \text{ eV}) \approx 12,5 \%$. In diesem Fall wird jedoch von einer höheren oberen Grenze für die offene Klemmspannung $V_{\text{OCSQL}}(E_g = 2,5 \text{ eV}) \approx 2,15 \text{ V}$ ausgegangen. Wird die obere Grenze für die offene Klemmspannung an die direkte Bandlücke angepasst, so ergibt sich mit $V_{\text{OCSQL}}(E_g = 2,17 \text{ eV}) \approx 1,8 \text{ V}$, unter Vernachlässigung der geringfügigen Änderung des Füllfaktors, ein deutlich kleinerer Wert für die maximal erreichbare Effizienz von $\eta_{\text{SQL-angepasst}} \approx 10,5 \%$ [27]. Diese Abschätzung geht von der Annahme aus, dass unterhalb der optischen Bandlücke keinerlei Absorption stattfindet. Tatsächlich findet jedoch bereits unterhalb dieser Energie Absorption statt, wodurch der Wert für das SQL im vorliegenden Fall geringfügig höher ausfallen sollte. Für eine genauere Berechnung des SQL müsste die Absorption im Bereich von $2,17 \text{ eV} \leq h\nu \leq 2,5 \text{ eV}$ bekannt sein. Die Bestimmung dieser Werte wird jedoch durch Interferenzeffekte sowie Streuung an Fremdphasenanteilen erschwert.

7.2 Grenzflächenexperimente

7.2.1 Experimente zum Frontkontakt

Im folgenden Abschnitt werden Grenzflächenexperimente zur Bandanpassung am Frontkontakt möglicher Cu_2O -Devicestrukturen vorgestellt. Neben der Untersuchung der ZnO/AZO -Homogrenzfläche liegt das Hauptaugenmerk auf der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Heterogrenzfläche. Diesbezüglich wurden mehrere Grenzflächenexperimente durchgeführt. Anhand der experimentell bestimmten Bandanpassungen soll zum Einen die Eignung von ZnO als Fensterschicht geprüft werden, zum Anderen werden mögliche Einflüsse der jeweiligen Depositionsbedingungen auf die Eigenschaften der Grenzfläche diskutiert.

Die AZO/ZnO -Grenzfläche

Die erfolgreiche Verwendung von ZnO als Pufferschicht wurde für eine Vielzahl verschiedener Solarzellentypen berichtet. Ein prominentes Beispiel sind CIGS-Solarzellen, bei welchen die ZnO -Schicht als Puffer zwischen TCO-Frontkontakt und CdS -Fensterschicht zum Einsatz kommt [24].

Im Rahmen dieser Arbeit fanden undotierte ZnO -Schichten einerseits als Fensterschicht in Cu_2S - sowie Cu_2O -Solarzellen, andererseits als Puffer für $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Solarzellen Verwendung. Bei der Verwendung von ZnO steht in den oben genannten Fällen die Optimierung der Bandanpassung im Vordergrund. Dabei weist undotiertes ZnO zum Einen eine höhere Austrittsarbeit auf als hochdotierte TCO-Materialien wie $\text{ZnO}:\text{Al}$ oder ITO. Zum Anderen wird durch die geringere Ladungsträgerkonzentration die Ausbildung einer Bandverbiegung an den Grenzflächen begünstigt. So ist durch Einsatz einer solchen Pufferschicht eine signifikante Reduktion der Leitungsbanddiskontinuitäten möglich [25, 160].

Da bei der Mehrzahl der Zellen eine Kombination aus hochdotiertem AZO -Frontkontakt sowie undotierter ZnO -Pufferschicht zum Einsatz kam, galt es, die Bandanpassung an dieser Grenzfläche zu untersuchen. Dies wurde im Rahmen eines Grenzflächenexperiments am DAISY-MAT (vgl. Kapitel 4.1) getan. Als Substrat für das Experiment diente eine $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Schicht des Projektpartners Fraunhofer IST. Vor dem Experiment wurde dieses in Ar -Atmosphäre bei 300°C geheizt, um Adsorbate zu entfernen. Für die Durchführung des Grenzflächenexperiments wurde anschließend sukzessiv ZnO mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung abgeschieden. Die Herstellung der einzelnen Schichten

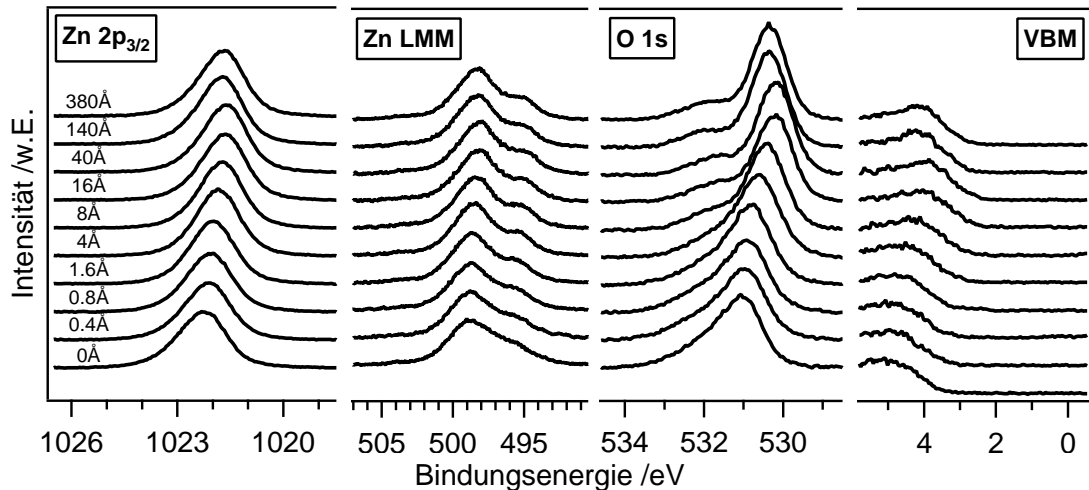


Abbildung 7.11.: *Detailsspektren für das AZO/ZnO-Grenzflächenexperiment.*

wurde entsprechend der in Kapitel 5.2 beschriebenen Depositionsparameter vorgenommen. Die ZnO-Deposition erfolgte in reiner Ar-Atmosphäre. Nach jedem Schritt wurden die Detailspektren der Zn $2p_{3/2}$ - und Zn LMM-Emissionslinien, der O 1s-Emissionslinie sowie der Valenzbandzustände aufgenommen. Eine Darstellung dieser Detailspektren befindet sich in Abbildung 7.11.

Aus den Detailspektren lässt sich der Bindungsenergieverlauf der jeweiligen Emissionslinien bestimmen (siehe Abbildung 7.12). Die Verschiebung der Bindungsenergien ist gleichförmig und weist keine Diskontinuitäten auf. Da in diesem speziellen Fall der Homo-Grenzfläche keine substrat-, beziehungsweise filmspezifischen Emissionslinien vorliegen, wurde die Halbwertsbreite der Zn $2p_{3/2}$ -Emissionslinie bestimmt, um den Bandverlauf auf eventuelle Diskontinuitäten zu überprüfen. Für den Fall einer solchen Diskontinuität würde eine zweite energetisch verschobene Komponente die Halbwertsbreite der Zn $2p_{3/2}$ -Emissionslinie vergrößern.

Anhand von Abbildung 7.12 b) kann dies eindeutig ausgeschlossen werden, vielmehr kann eine geringfügige Reduktion der Halbwertsbreite festgestellt werden. Dies lässt sich auf Endzustandseffekte zurückführen, wie sie für eine Vielzahl hoch dotierter, entarteter TCO-Materialien wie ITO oder ZnO:Al berichtet wurden [44, 131, 194]. Wird durch Reorganisation von Ladungen aufgrund eines entstandenen Photoloches die Energie dieses Photoloches verringert, folgt daraus unmittelbar die Verringerung der Bindungsenergie des beteiligten Photoelektrons. Bei einer unvollständigen Abschirmung des Photoloches können sich so mehrere Emissionslinien geringfügig unterschiedlicher Bindungsenergien überlagern, was in diesem Fall als eine erhöhte Halbwertsbreite erfasst wird. Ein

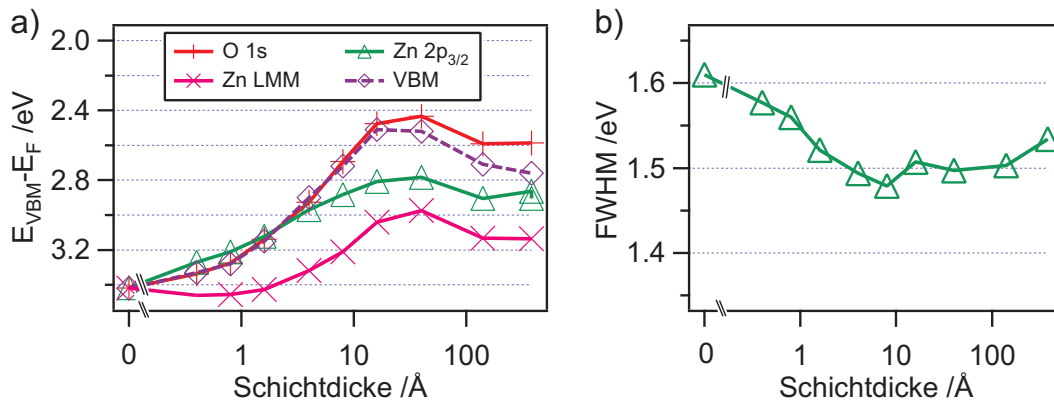


Abbildung 7.12.: a) Verschiebung der Bindungsenergien der Zn $2p_{3/2}$ -, Zn LMM- und O 1s-Emission sowie des Valenzbandes. b) Entwicklung der Halbwertsbreite (FWHM) der Zn $2p_{3/2}$ -Emissionslinie mit zunehmender Schichtdicke

weiterer Endzustandseffekt, der zu einer Veränderung der Form der Emissionslinie führen kann, ist die Anregung von Plasmonen, durch die es zur Erzeugung von Energieverlust-Satelliten bei höheren Bindungsenergien kommen kann. Für eine detaillierte Beschreibung der hier angesprochenen Endzustandseffekte sei an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen [195, 196].

Anhand des energetischen Verlaufs der Bindungsenergie des Valenzbandmaximums wiederum lässt sich eine Bandverbiegung von insgesamt 0,7 eV ablesen, wobei nicht genau bestimmbar ist, zu welchen Teilen diese im ZnO:Al beziehungsweise ZnO vorliegt. Letztlich kann festgestellt werden, dass die Grenzfläche von ZnO:Al sowie undotiertem ZnO keine zusätzliche Barriere für die Extraktion von Ladungsträgern verursacht und somit ideale Voraussetzungen für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen bietet.

Die Entwicklung effizienter Cu₂O-Dünnschichtsolarzellen hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht (vgl. Kapitel 2.4.2). Essentiell für die Effizienzsteigerung war dabei die Optimierung des Frontkontaktes, insbesondere der Bandanpassung an der Grenzfläche von Fenster- zu Absorberschicht [3, 88]. So konnten von Minami et al. durch Einsatz einer Ga₂O₃ Fensterschicht Wirkungsgrade von $\eta \approx 6\%$ erreicht werden [88]. Erfolgreiche Anwendung fanden ebenfalls Fensterschichten aus ZnO sowie Zn_{1-x}Mg_xO [87, 89].

Jüngste Veröffentlichungen rücken hauptsächlich die Materialauswahl für den Frontkontakt in den Vordergrund [3, 88, 89, 197], wohingegen bereits Änderungen der Abscheidebedingungen für die jeweiligen Materialien die Bandanpassung an der Grenzfläche maßgeblich beeinflussen können. Eine solche Abhängigkeit der Bandanpassung von den Depositionsbedingungen konnte insbesondere für Heterogrenzflächen an oxidischen Halbleitern nachgewiesen werden [44, 85, 164, 198–200]. Hierbei spielen Defekte im Material eine große Rolle, die zu einem Pinning des Fermi-niveaus führen können [199, 201].

Im folgenden Abschnitt soll die Bandanpassung der ZnO/Cu₂O-Heterogrenzfläche diesbezüglich untersucht werden.

Viele verschiedene Werte wurden für den Valenzbandoffset der oben genannten Grenzfläche berichtet. Die Werte reichen von $\Delta E_{\text{VB}} = 1,3 \text{ eV}$ bis $\Delta E_{\text{VB}} = 2,8 \text{ eV}$, wobei die Ursachen der unterschiedlichen Bandanpassungen nicht vollständig geklärt sind [197, 200, 202].

Um die Vorgänge an der ZnO/Cu₂O-Heterogrenzfläche sowie die Abhängigkeit der Bandanpassung von den Abscheidebedingungen der jeweiligen Schichten zu überprüfen, wurden mehrere Grenzflächenexperimente durchgeführt. Die Schichten wurden dabei mit Hilfe von RF-Sputtern abgeschieden. Dabei wurden jeweils die Abscheideparameter für die ZnO- und Cu₂O-Schichten variiert.

Im Rahmen einer Kooperation mit der EPFL Lausanne wurden zusätzliche Grenzflächen an elektrochemisch abgeschiedenen Cu₂O-Schichten untersucht, um die Diskussion auf unterschiedliche Abscheidemethoden ausweiten zu können. Ein entsprechendes Manuskript ist in Vorbereitung. Die Ausführungen in diesem Kapitel beschränken sich auf die am DAISY-MAT abgeschiedenen Schichten (vgl. Kapitel 4.1). Eine Übersicht der diskutierten Grenzflächenexperimente sowie der jeweils verwendeten Depositionsparameter ist in Tabelle 7.7 gegeben.

Die Schichten wurden ausnahmslos mittels RF-Sputtern hergestellt. Die Herstellung und Charakterisierung der Grenzflächen erfolgte dabei in-situ. Die grundlegenden Abscheidebedingungen der einzelnen Schichten sind in den Abschnitten 5.2.2 sowie 5.2.3 beschrieben. Der Druck während der Abscheidung betrug $p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Als Prozessgas wurde Argon verwendet, wobei anteilig Sauer-

Tabelle 7.7.: Abscheidebedingungen für die diskutierten ZnO/Cu₂O-Grenzflächenexperimente A-D. Dargestellt sind die jeweiligen Substrattemperaturen T_{Sub} , der Sauerstoffanteil während der Deposition sowie das aus XPS ermittelte Kation zu Anion Verhältnis AR.

Exp.	Substrat	$T_{\text{Sub}}/^{\circ}\text{C}$	$\text{O}_2/\%$	AR	Schicht	$T_{\text{Sub}}/^{\circ}\text{C}$	$\text{O}_2/\%$	AR
A	Cu ₂ O	RT	4	1,90	ZnO	RT	0	1,26
B	ZnO	300	3	1,11	Cu ₂ O	RT	4	1,84
C	Cu ₂ O	RT	3,7	2,01	ZnO	RT	3	1,04
D	ZnO	RT	3	1,11	Cu ₂ O	RT	3,7	2,01

stoff hinzugemischt wurde. Die Variation der Depositionsparameter beschränkte sich vornehmlich auf diesen prozentualen Sauerstoffanteil während der Abscheidung.

Für die ZnO-Schichten wurde der Sauerstoffanteil von 0% (Exp. A) bis 3% (Exp. B-D) variiert. Für die Cu₂O-Deposition wurden Werte von 4% (Exp. A-B) sowie 3,7% (Exp. C-D) verwendet. Daraus resultierte unmittelbar eine Veränderung der Stöchiometrie der untersuchten Schichten. Hierbei ist zu beachten, dass die Stöchiometrieberechnung aus XPS-Daten insbesondere für Oxide stark fehlerbehaftet ist (vgl. Kapitel 3.1). Für den Vergleich der unterschiedlichen Schichteigenschaften sind diese, im Gegensatz zum Sauerstoffanteil bei der Abscheidung, jedoch allgemeingültig übertragbar.

Je nachdem, ob die jeweiligen Schichten unter reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen abgeschieden wurden, konnten deutliche Veränderungen in den Bandanpassungen verzeichnet werden.

Im folgenden Abschnitt werden die Grenzflächenexperimente A-D beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse aller vier Experimente gegenübergestellt und diskutiert. Eine vollständige Übersicht aller gemessenen Detailspektren ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Eine Kontamination der Proben vor oder während der Experimente konnte durch XP-Übersichtsspektren ausgeschlossen werden. Da es bei allen Grenzflächenexperimenten zu Aufladungen der Probe während der UPS-Messung kam, wird im Folgenden auf die Diskussionen der Grenzflächendipole verzichtet.

Abbildung 7.14 zeigt die resultierenden Banddiagramme sowie die Bindungsenergieverläufe für die jeweiligen Experimente.

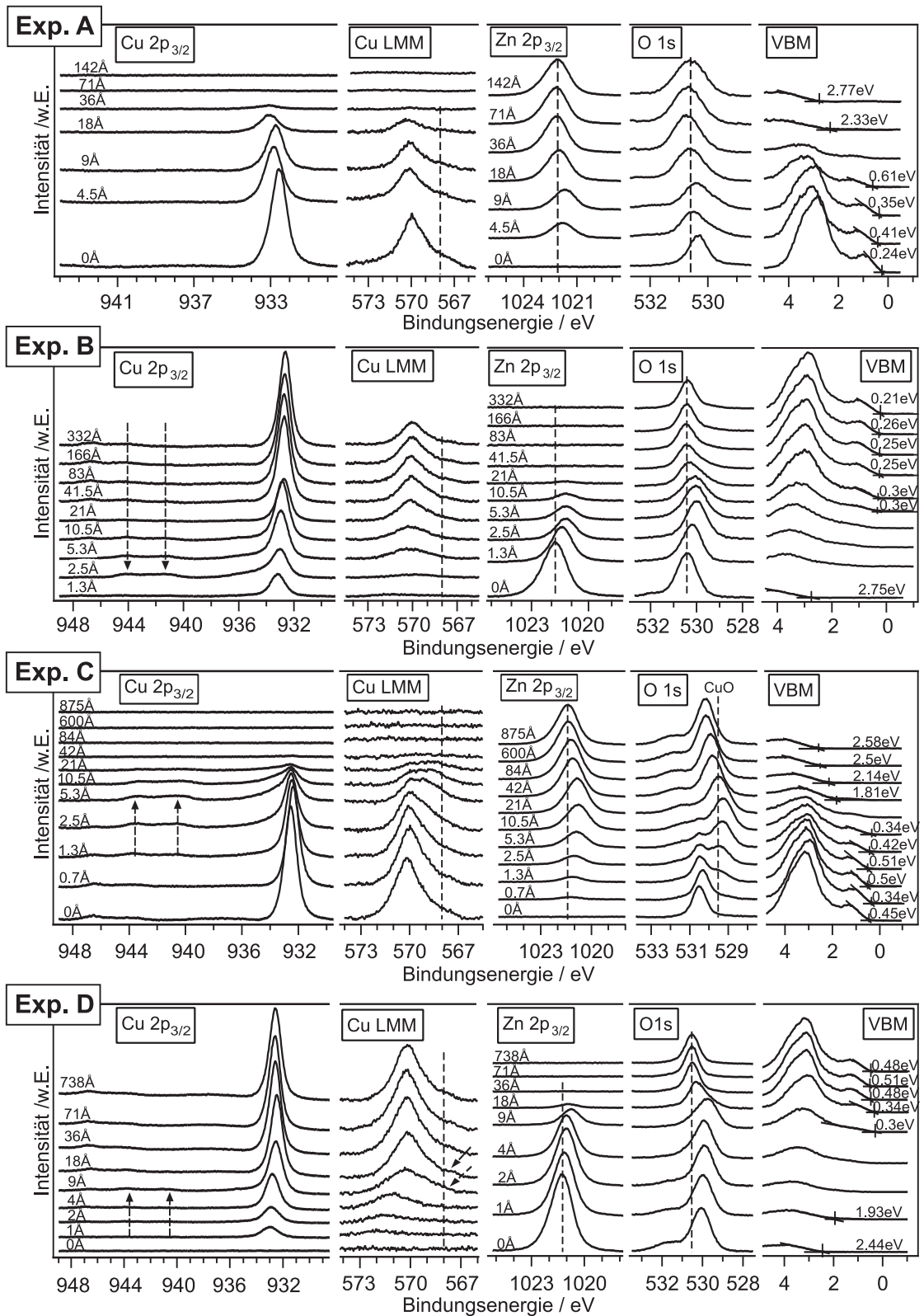


Abbildung 7.13.: Detailspektren für die ZnO/Cu₂O-Grenzflächenexperimente A-D.

Experiment A ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$)

Basis für die erste untersuchte Grenzfläche (*Exp. A*) bildete eine Cu_2O -Schicht, die mit einem Sauerstoffanteil von 4% abgeschieden wurde. Die Abscheidung in dieser vergleichsweise sauerstoffreichen Atmosphäre resultiert in einem Cu/O-Verhältnis von 1,90. Die Abscheidung der ZnO-Schicht erfolgte in reiner Argon-Atmosphäre was zu Ausbildung einer metallreichen Schicht mit einem Zn/O-Verhältnis von 1,26 führte.

Abbildung 7.13 zeigt die Detailspektren der XPS-Messung nach jedem Depositionsschritt. Bei genauerer Betrachtung der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - sowie Cu LMM-Linie fällt auf, dass für keinen der Depositionsschritte Anzeichen von CuO (Satelliten) beziehungsweise elementarem Kupfer (Schulter bei 568 eV) sichtbar sind. Eine Oxidation des Cu_2O während der ZnO-Deposition kann daher ausgeschlossen werden. Lediglich für ZnO-Schichtdicken von $d \geq 18 \text{ \AA}$ ist eine geringfügige Verbreiterung der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Emission zu verzeichnen, was bereits durch einen sehr geringen Fremdphasenanteil verursacht werden könnte.

Für die Bestimmung des Banddiagramms wurden die Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien beziehungsweise des Valenzbandmaximums bestimmt. Der Verlauf der Bindungsenergien ist in Abbildung 7.14 dargestellt. Sowohl die $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - als auch die Cu LMM-Emissionslinie zeigen eine Verschiebung von 0,5 eV was auf eine entsprechende Bandverbiegung im Substrat zurückzuführen sind. Die $\text{Zn } 2p_{3/2}$ -Emission hingegen zeigt eine energetische Verschiebung von 0,4 eV, wovon jedoch mindestens 0,3 eV auf die Bandverbiegung im Substrat zurückzuführen ist. Somit ergibt sich eine Bandverbiegung in der ZnO-Schicht von 0,1 eV.

Der Valenzbandoffset kann bestimmt werden mit Hilfe der Bindungsenergie-differenz der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - und $\text{Zn } 2p_{3/2}$ -Linie für eine mittlere Schichtdicke ($\Delta\text{BE} = -89,0 \text{ eV}$) sowie der Bindungsenergien der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - und $\text{Zn } 2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus bezogen auf das jeweilige Valenzbandmaximum. Für das Cu_2O -Substrat liegt dieser Wert bei 932,3 eV, für die ZnO-Schicht bei 1019,4 eV. Somit berechnet sich der Valenzbandoffset zu

$$\Delta E_{\text{VB}} = 932,3 \text{ eV} - 1019,4 \text{ eV} + 89,0 \text{ eV} = 1,9 \text{ eV}. \quad (7.1)$$

Mit ΔE_{VB} sowie den Bandlücken aus der Literatur ($E_g = 2,1 \text{ eV}$ für Cu_2O sowie $E_g = 3,3 \text{ eV}$ für ZnO) ergibt sich für die Leitungsbanddiskontinuität

$$\Delta E_{\text{LB}} = 2,1 \text{ eV} + 1,9 \text{ eV} - 3,3 \text{ eV} = 0,7 \text{ eV}. \quad (7.2)$$

Anhand dieser Daten kann nun das entsprechende Banddiagramm gezeichnet werden. Eine entsprechende Darstellung befindet sich in Abbildung 7.14.

Experiment B (ZnO/Cu₂O)

Für das zweite Experiment (*Exp. B*) wurde die Depositionsreihenfolge umgekehrt. Das ZnO-Substrat wurde in diesem Fall bei einer höheren Temperatur ($T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$) abgeschieden. Zeitgleich wurde ein Sauerstoffanteil von 3% im Prozessgas bereitgestellt. Dies führte zu stöchiometrischem ZnO mit einem Zn/O-Verhältnis von 1,11. Die Cu₂O-Schicht wurde, vergleichbar mit Experiment A, bei Raumtemperatur und 4% Sauerstoffanteil hergestellt. Dies führte zu einem Cu/O-Verhältnis von 1,84.

Die Detailspektren zum Grenzflächenexperiment sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Für sehr geringe Cu₂O-Schichtdicken von $d \approx 5 \text{ \AA}$ sind im Cu 2p_{3/2}-Detailspektrum Anzeichen von Satelliten erkennbar. Ob in der Cu LMM-Region Anzeichen für elementares Kupfer sichtbar sind, ist aufgrund der geringen Intensität der Emission schwer zu bestimmen. Diese Bildung von Fremdphasen ist auf die sehr geringe Schichtdicke sowie die kurzen Abscheidezeiten des Cu₂O-Films zurückzuführen. Bei weiterer Deposition verschwinden die Satelliten. Dies lässt sich auch anhand der extrahierten Bindungsenergieverläufe nachvollziehen (vgl. Abbildung 7.14). Ab einer Schichtdicke von $d \geq 10 \text{ \AA}$ verlaufen die Bindungsenergien der Cu 2p_{3/2}- sowie Cu LMM-Emissionslinie parallel.

Die Zn 2p_{3/2}-Linie zeigt eine starke Verschiebung von 0,55 eV im Verlauf des Grenzflächenexperiments, was der Bandverbiegung im Substrat entspricht. Die Cu 2p_{3/2}-Linie zeigt eine ebenso große energetische Verschiebung, wobei 0,2 eV hiervon auf die Bandverbiegung des Substrats zurückzuführen sind. Die Bandverbiegung in der Cu₂O-Schicht kann somit zu 0,35 eV bestimmt werden.

Analog zur für Experiment A beschriebenen Vorgehensweise lässt sich der Valenzbandoffset zu $\Delta E_{\text{VB}} = 1,6 \text{ eV}$ bestimmen. Die hieraus resultierende Leitungsbanddiskontinuität wiederum beträgt $\Delta E_{\text{LB}} = 0,4 \text{ eV}$.

Experiment C (Cu₂O/ZnO)

Für Grenzflächenexperiment C wurde ein Cu₂O-Substrat verwendet. Die Abscheidung erfolgte bei Raumtemperatur und mit einem geringeren Sauerstoffanteil (3,7%) als bei den Experimenten A und B. Dies führte zu einem Cu/O Verhältnis von 2,01. Auf das Substrat erfolgte die sukzessive Deposition der ZnO-Schicht. Die Substrattemperatur betrug ebenfalls Raumtemperatur, der Sauerstoffanteil im Prozessgas war auf 3% eingestellt. Die Stöchiometrie in diesem Fall betrug 1,04.

Die Detailspektren der XPS-Messung sind in Abbildung 7.13 aufgeführt. Im Cu 2p_{3/2}-Spektrum sind deutliche Anzeichen von Satelliten zu sehen. Dies lässt sich durch den erhöhten Sauerstoffanteil im Prozessgas während der ZnO-Deposition erklären.

Negativ geladene Sauerstoff-Ionen werden beim Sputtervorgang auf die Probenoberfläche beschleunigt und begünstigen dort eine Oxidation des Cu₂O zu CuO. Die Verbreiterung der Cu LMM-Linie bestätigt diese Beobachtung. Hier ist die Bildung einer zweiten Komponente bei ≈ 569 eV zu verzeichnen. Dies entspricht der Cu LMM-Bindungsenergie von CuO (vgl. Tabelle A.1).

Die Oxidation des Substrats bei der Abscheidung wirkt sich auch auf die Verläufe der Bindungsenergien aus (vgl. Abbildung 7.14). So verläuft insbesondere die Bindungsenergie der Cu LMM-Linie nicht parallel zu den übrigen Emissionslinien des Substrats. Dies kann jedoch auf die Verbreiterung der Linie durch eine zweite Komponente zurückgeführt werden, welche zu einem großen Fehler in der Bestimmung der Bindungsenergie führt.

Für die Cu 2p_{3/2}-Linie kann keine Verschiebung der Bindungsenergien festgestellt werden. Gleiches gilt für die O 1s-Linie bei geringen Schichtdicken. Hier wird vielmehr mit zunehmender ZnO-Schichtdicke eine zweite Komponente sichtbar.

Für die ZnO-Schicht kann erst ab einer Schichtdicke von $d \geq 10$ Å ein paralleler Verlauf der charakteristischen Emissionslinien (Zn 2p_{3/2} und O 1s) sowie des Valenzbandmaximums festgestellt werden. Ausgehend von diesem Startpunkt kann eine Bandverbiegung von 0,6 eV in der ZnO-Schicht beobachtet werden. Die Position des Valenzbandmaximums innerhalb des Cu₂O-Substrats hingegen bleibt unverändert.

Analog zu Experiment A wurden der Valenzbandoffset sowie die Leitungsbanddiskontinuität auf $\Delta E_{VB} = 1,6$ eV bzw. $\Delta E_{LB} = 0,4$ eV bestimmt.

Experiment D (ZnO/Cu₂O)

Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass die Ergebnisse des Experiments C durch die Oxidation des Cu₂O-Substrats während der ZnO-Deposition verfälscht wurden, wurde ein weiteres Grenzflächenexperiment mit umgekehrter Depositionsreihenfolge durchgeführt. Die Abscheideparameter blieben dabei unverändert. Sowohl das Substrat als auch der Film wurden bei Raumtemperatur abgeschieden. Die Sauerstoffanteile im Prozessgas betrugen 3,7% für die Cu₂O-Schicht sowie 3% für das ZnO-Substrat. Die resultierenden Stöchiometrien wurden zu 2,01 bzw. 1,11 bestimmt.

Anhand der Detailspektren (vgl. Abbildung 7.13) lässt sich feststellen, dass es in diesem Fall zu keiner Oxidation der Cu₂O-Schicht kommt. Einzig für sehr geringe Schichtdicken können noch geringe Fremdphasenanteile nachgewiesen

werden. So sind für eine Cu_2O -Schichtdicke von $d = 9 \text{ \AA}$ leichte Anzeichen von Satelliten im $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Spektrum erkennbar. Ebenso ist die Cu LMM -Linie geringfügig verbreitert. Eine ähnliche Beobachtung konnte für Experiment B gemacht werden.

Nach Auswertung der Bindungsenergieverläufe (vgl. Abbildung 7.14) kann die Bandverbiegung im ZnO zu $0,5 \text{ eV}$ bestimmt werden. Die Cu_2O -spezifischen Emissionslinien sowie das Valenzbandmaximum verlaufen erst ab einer Schichtdicke von $d > 9 \text{ \AA}$ parallel. Ab diesem Punkt kann für keine der Linien eine Verschiebung der Bindungsenergie beobachtet werden, wodurch eine Bandverbiegung in der Cu_2O -Schicht ausgeschlossen werden kann.

Der Valenzbandoffset kann analog zu Experiment A zu $\Delta E_{\text{VB}} = 1,45 \text{ eV}$ bestimmt werden. Daraus ergibt sich unmittelbar die Leitungsbanddiskontinuität mit $\Delta E_{\text{LB}} = 0,25 \text{ eV}$. Das Banddiagramm für Experiment D ist in Abbildung 7.14 dargestellt. Im Vergleich zur umgekehrten Depositionsreihenfolge (Experiment C) konnte kein signifikanter Unterschied in der Bandanpassung festgestellt werden, was darauf schließen lässt, dass die oberflächliche Oxidation des Cu_2O -Substrats in diesem Fall keine Auswirkungen auf die Bandanpassung hatte.

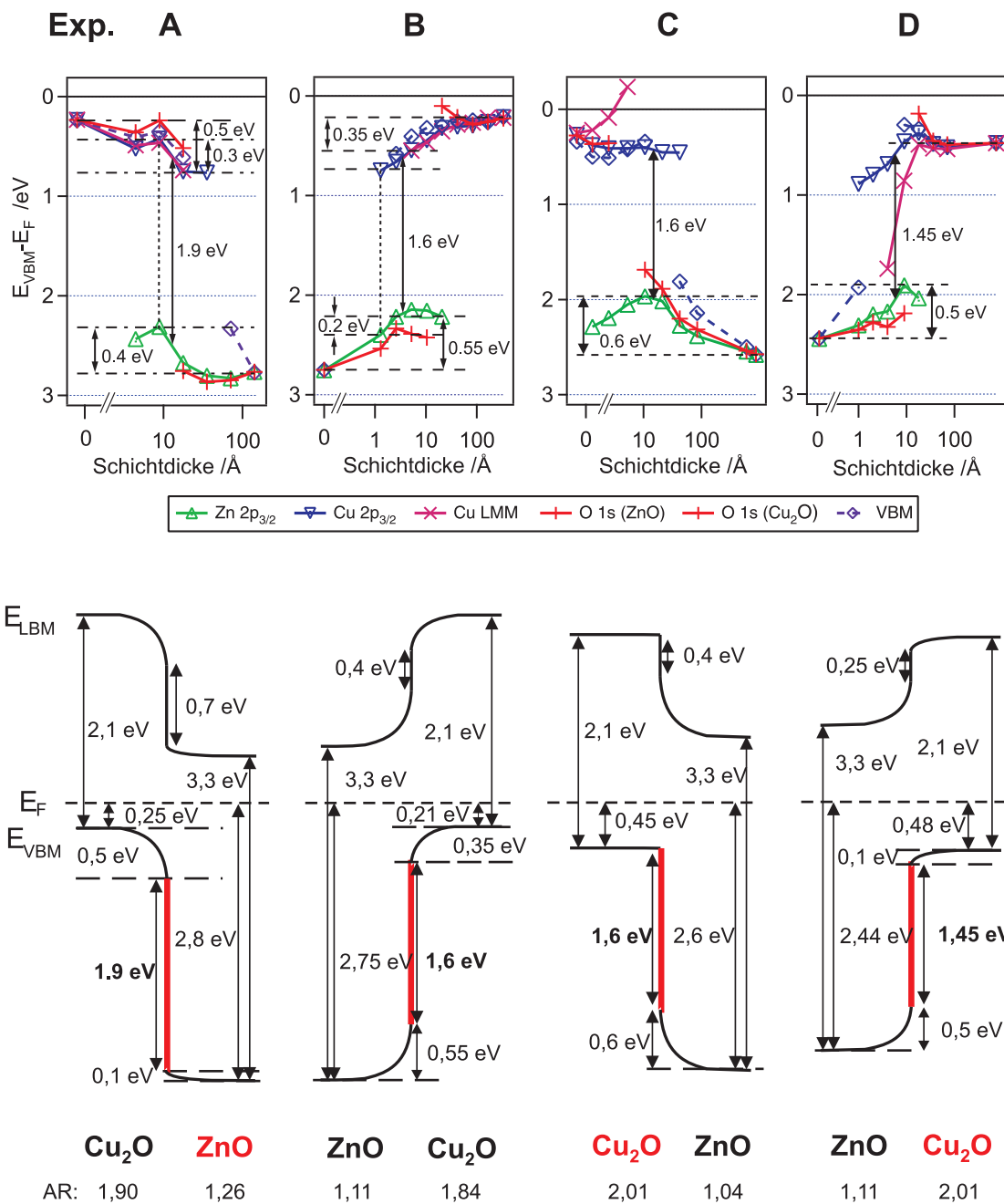


Abbildung 7.14.: Bindungsenergieverläufe sowie Banddiagramme für die verschiedenen Cu₂O/ZnO-Grenzflächenexperimente A-D. Abhängig von den Herstellungsbedingungen der jeweiligen Schichten können Unterschiede in der Bandanpassung beobachtet werden. Die unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedenen Schichten sind rot gekennzeichnet. Zusätzlich ist das jeweilige Kation zu Anion Verhältnis AR angegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Grenzflächenexperimente zum ZnO/Cu₂O-Heterokontakt durchgeführt. Hierbei konnten abhängig von den jeweiligen Depositionsbedingungen signifikante Unterschiede in der Bandanpassung festgestellt werden (vgl. Abbildung 7.14).

Die Ausbildung eines Valenzbandoffsets hängt dabei maßgeblich von den Valenzbandmaxima im Volumen der sowie der Höhe der ausgebildeten Bandverbiegungen ab. Durch Veränderungen in den Abscheideparametern kann direkt Einfluss auf die Höhe der möglichen Bandverbiegung genommen werden. Besonders deutlich wird dieser Sachverhalt für die untersuchten Cu₂O-Schichten. Cu₂O-Schichten mit Stöchiometrien von Cu/O $\approx 1,9$ (Exp. A-B) zeigen Bandverbiegungen von bis zu 0,5 eV, wobei bei denjenigen Schichten, die eine Stöchiometrie von Cu/O $\gtrsim 2,0$ aufweisen (Exp. C-D), keine Bandverbiegung beobachtet werden kann.

Die Unterschiede in der Stöchiometrie resultieren direkt aus einer Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks während der Abscheidung. Zusätzlich kann durch die Variation des Sauerstoffanteils Einfluss auf die Dotierung der Schichten genommen werden (vgl. Abschnitt 7.1). Je nach Sauerstoffanteil bei der Abscheidung sind so Valenzbandmaxima von 0,2 eV - 0,6 eV realisierbar (siehe Abbildung 7.4). Für Schichten, die unter reduzierenden Bedingungen abgeschieden wurden, scheint das Fermi-Niveau bei $E_F - E_{VB} = (0.5 \pm 0.1)$ eV gepinnt zu sein. Dieses Fermi-Level-Pinning kann für Cu_xO-Schichten mit einer Stöchiometrie von $x \gtrsim 2$ beobachtet werden, was sich durch Einschlüsse elementaren Kupfers im Material erklären lässt. Dies ist gleichbedeutend mit einer hohen Dichte an Schottky-Barrieren, die bekanntermaßen ein Pinning des Fermi-Niveaus verursachen können [203].

Abbildung 7.15 zeigt eine skizzenhafte Darstellung des Pinning-Mechanismus in Cu₂O-Schichten mit Kupferüberschuss. Anteile elementaren Kupfers bilden eine Vielzahl von Schottky-Barrieren. Sind diese Kupfereinschlüsse ausreichend fein verteilt kommt es zu einem Pinning des Fermi-Niveaus auf einen Wert in einem Bereich Nahe der Barrierenhöhe der Cu₂O/Cu-Grenzfläche. Die Literaturwerte für die experimentell bestimmte Barrierenhöhe Φ_B der Cu₂O/Cu-Grenzfläche reichen von 0,74 eV bis 0,88 eV [204, 205]. In einem weiteren in-situ Grenzflächenexperiment am integrierten System DAISY-MAT konnte jedoch durch sukzessives Abscheiden von Kupfer auf einem Cu₂O-Substrat eine Barrierenhöhe von $\Phi_B = (0.55 \pm 0,1)$ eV bestimmt werden². Diese Ergebnisse finden sich in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Pinning des Fermi-Niveaus.

² Jan Morasch et al., unveröffentlichte Ergebnisse

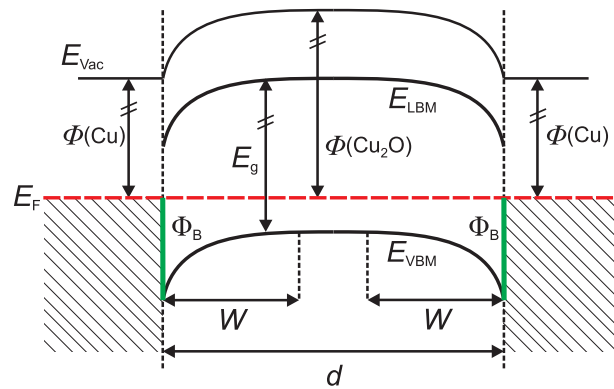


Abbildung 7.15.: Skizzenhafte Darstellung des Pinning-Mechanismus in Cu_2O -Schichten mit Kupferüberschuss. Ist die Dichte an Einschlüssen elementaren Kupfers hoch genug ($d < W$), wird das Fermi-niveau auf einen Wert nahe der Barrierenhöhe an der $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzfläche gepinnt.

Anders verhält es sich für Cu_xO -Schichten mit einer Stöchiometrie von $x < 2$. Hier kann die Ausbildung einer Bandverbiegung von maximal 0,5 eV verzeichnet werden, was je nach Dotierung einem Fermi-niveau an der Grenzfläche von bis zu $E_F - E_{\text{VB}} = 0,75$ eV entspricht.

Im Falle der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Heterogrenzfläche führt dies zu einem geringen Valenzbandoffset. Ein geringer Valenzbandoffset sollte theoretisch eine höhere offene Klemmspannung ermöglichen.

Für ZnO kann in großer Ähnlichkeit zu den an Cu_2O beobachteten Phänomenen, ein Fermi-Level-Pinning insbesondere für diejenigen Schichten festgestellt werden, die in reiner Argon-Atmosphäre abgeschieden wurden und ein Zn/O -Verhältnis von $x \gtrsim 1,2$ aufweisen (Exp. A).

Für das hier beobachtete Pinning gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Zum Einen könnte das Fermi-Level-Pinning ebenfalls auf Spuren metallischer Einschlüsse im Material zurückzuführen sein. Zum Anderen ist es möglich, dass ein Umladen von Defektzuständen zu einer Einschränkung der energetischen Position des Fermi-niveaus führt. So kann ab einem Fermi-niveau von $E_F \lesssim 2,5$ eV ein Umladen von neutralen (V_{O}^0) zu zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen (V_{O}^{2+}) stattfinden [134, 206].

Abbildung 7.16 skizziert diesen Pinning-Mechanismus am Beispiel einer n-Halbleiter/Metall-Grenzfläche. Dargestellt sind die Bandverbiegung an der Grenzfläche mit und ohne Fermi-Level-Pinning. Erreicht das Fermi-niveau im Zuge einer Bandverbiegung den Umladepunkt eines Defekts — wie im vorliegenden Fall die Sauerstoffleerstelle — kann eine Ionisierung des entsprechenden Defektzustandes erfolgen. Ab diesem Punkt wird eine weitere Bandverbiegung unterbunden und die Angleichung der Vakuumniveaus resultiert in der Ausbildung eines zusätzlichen Grenzflächendipols.

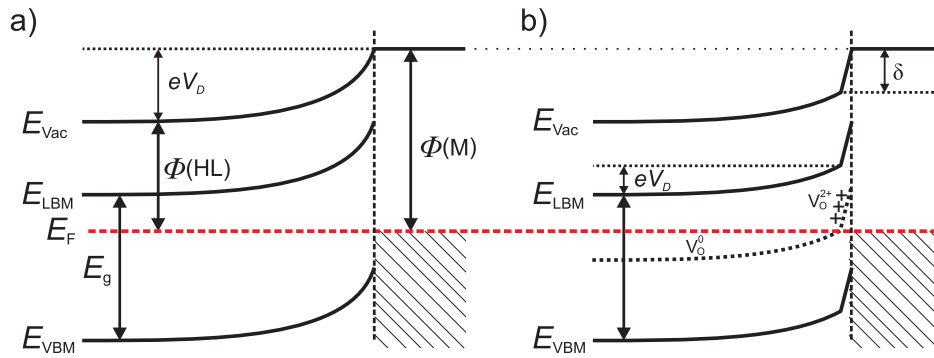


Abbildung 7.16.: Skizzenhafte Darstellung eines Pinning-Mechanismus durch Umladen von Defektzuständen am Beispiel einer n-Halbleiter/Metall-Grenzfläche. Dargestellt sind die Bandverbiegung an der Grenzfläche mit (Abb. b)) und ohne (Abb. a)) Fermi-Level-Pinning. Erreicht das Fermi-niveau im Zuge einer Bandverbiegung den Umladepunkt eines Defekts (z.B. V_{O}) kann eine Ionisierung des entsprechenden Defektzustandes zu einer Reduktion der Bandverbiegung führen.

Das Fermi-niveau an der Grenzfläche beträgt minimal $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} \approx 2,7 \text{ eV}$. Unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit sowie der Unsicherheit des theoretisch ermittelten Umladepunktes ist das Vorliegen eines entsprechenden Pinning-Mechanismus wahrscheinlich.

Für die sauerstoffreicheren Schichten (Exp. B-D) liegen die geringsten bestimmten Werte für das Fermi-niveau bei 2,0 eV - 2,2 eV. Gleichmaßen können Bandverbiegungen von bis zu 0,6 eV beobachtet werden, weshalb davon auszugehen ist, dass für diese Schichten keine energetische Einschränkung des Fermi-niveaus vorliegt.

Abhängig von der Herstellung der jeweiligen Materialien sowie der möglichen Bandverbiegung konnten für die Grenzflächenexperimente A-D verschiedene Bandanpassungen beobachtet werden. Die Werte für den Valenzbandoffset variieren hierbei von 1,45 eV (Exp. D) bis 1,9 eV (Exp. A). Wesentlich dabei ist die Größe der beobachteten Bandverbiegungen.

Die Bandanpassung des ZnO/Cu₂O-Heterokontakts ist umfassend in der Literatur beschrieben. Einfache Abschätzungen mit Hilfe der Elektronenaffinitätsregel führen zu gleichermaßen großen Valenzbandoffsets wie Leitungsbanddiskontinuitäten, wohingegen nur wenige experimentell bestimmte Bandanpassungen veröffentlicht wurden. Die Werte für den Valenzbandoffset lagen dabei im Bereich von 2,17 eV bis 2,91 eV für undotiertes ZnO [197, 200, 207].

2011 veröffentlichten Ichimura et al. umfangreiche Berechnungen zur Bandanpassung an der ZnO/Cu₂O-Grenzfläche. Abhängig von der gewählten Einheitszelle wurde der Valenzbandoffset zu 1,3 eV beziehungsweise 1,6 eV bestimmt.

Ebenso wurde hier auch experimentell ein niedrigerer Wert für den Valenzbandoffset von 1,7 eV bestimmt [202].

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeit lässt sich schlussfolgern, dass der Valenzbandoffset an der ZnO/Cu₂O-Heterogrenzfläche Werte von minimal $\Delta E_{\text{VB}} \approx 1,5$ eV annehmen kann. Die starken Diskrepanzen zwischen den experimentell bestimmten Bandanpassungen lassen sich dabei auf ein Pinning beziehungsweise eine energetische Einschränkung des Fermi-niveaus in den jeweiligen Materialien zurückführen. Sowohl für Cu₂O als auch für ZnO konnten für oxidierendere Depositionsbedingungen größere Bandverbiegungen beobachtet werden. Für die Herstellung effizienter Bauteile ist daher die Wahl des geeigneten Sauerstoffpartialdrucks während der Abscheidung, insbesondere die Vermeidung metallischer Ausscheidungen beziehungsweise größerer Mengen von Sauerstoffleerstellen in den Materialien, von besonderer Bedeutung.

7.2.2 Experimente zum Rückkontakt

Auch zur Bestimmung der Bandanpassung am Rückkontakt wurden Grenzflächenexperimente durchgeführt. Dabei wurde einerseits die Bandanpassung zum konventionellen Au-Kontakt bestimmt. Andererseits wurde die Eignung von RuO_2 als alternativem Rückkontaktmaterial untersucht.

Die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ -Grenzfläche

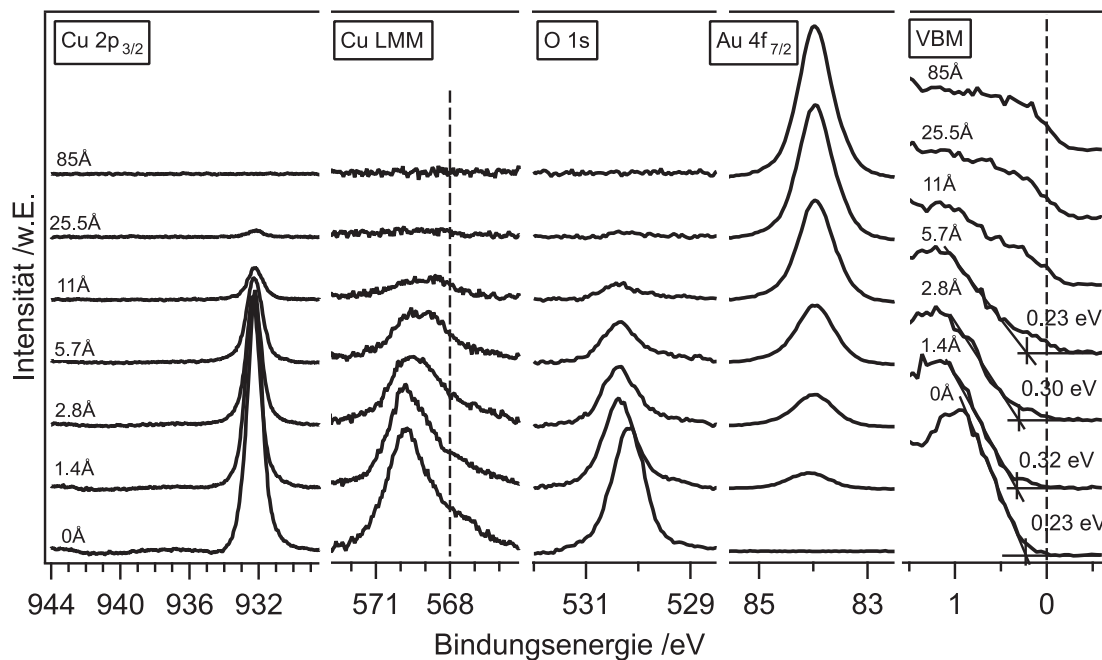


Abbildung 7.17.: Detailspektren für das $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ -Grenzflächenexperiment

Auf Grund seiner hohen Austrittsarbeit bietet Gold beste Voraussetzungen, einen ohmschen Kontakt zu Cu_2O zu bilden, und hat sich diesbezüglich bereits als Kontaktmaterial bewährt [83, 208].

Eine detaillierte Untersuchung der Grenzfläche ist aber dennoch von Interesse. Einerseits lässt sich so die Barrierenhöhe bestimmen. Andererseits geben die Messungen Aufschluss über eventuelle Reaktionen an der Grenzfläche, wie sie beispielsweise im Falle der $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Au}$ -Grenzfläche beobachtet werden konnten (vgl. Kapitel 6.2.2).

Für die Durchführung des Experiments wurde zunächst eine dicke Cu_2O -Schicht auf ITO deponiert. Dabei wurde ein Sauerstoffanteil von 4% verwendet. Die übrigen Bedingungen entsprechen den in Kapitel 5.2.2 genannten.

Auf diese Schicht wurde sukzessive Au deponiert. Die Au-Abscheidung erfolgte in-situ mittels Gleichstrom-Kathodenzerstäubung (DC-Sputtern) in der Oxid I-Sputterkammer des DAISY-MAT. Als Prozessgas wurde reines Argon verwendet, der Kammerdruck während der Abscheidung betrug dabei $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Abscheidung fand bei Raumtemperatur statt, wobei ein Aufheizen der Schicht während des Depositionsvorgangs jedoch nicht ausgeschlossen werden kann.

Nach jedem Depositionsschritt wurden Detailspektren der Cu 2p_{3/2}-, Cu LMM-, O 1s- sowie Au 4f_{7/2}-Emissionslinien aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7.17 dargestellt. Neben einer gleichmäßigen Abnahme aller spezifischen Emissionslinien des Cu₂O ist mit zunehmender Au-Schichtdicke eine Verbreiterung der Cu LMM-Emissionslinie zu verzeichnen. Dies könnte durch Bildung von CuO- oder Cu-Fremdphasen bedingt sein. Durch das Fehlen von Satelliten im Cu 2p-Spektrum kann die Bildung von CuO jedoch ausgeschlossen werden.

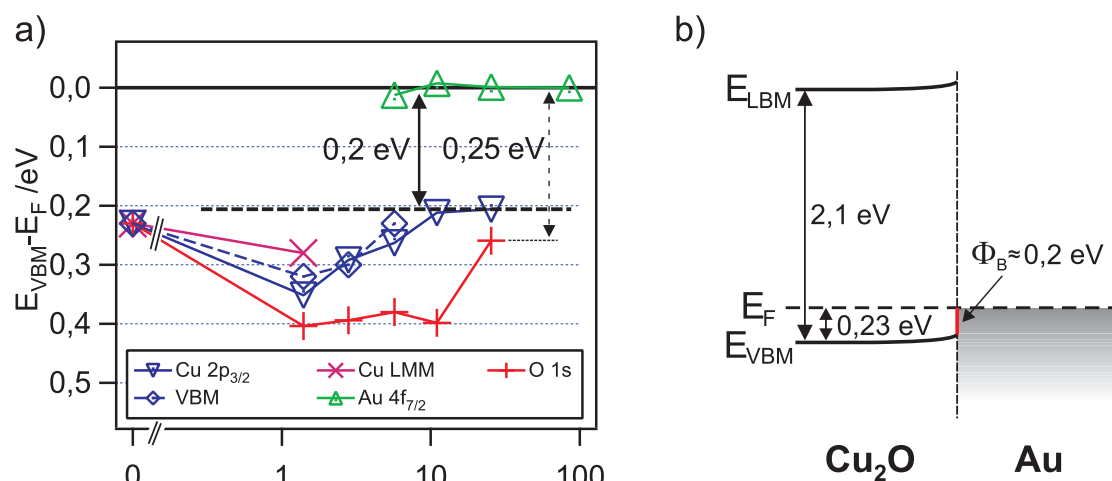


Abbildung 7.18.: a) Verlauf der Bindungsenergien für das Cu₂O/Au-Grenzflächenexperiment, b) Banddiagramm für die Cu₂O/Au-Grenzfläche

Abbildung 7.18 a) zeigt die Entwicklung der Bindungsenergien bei wachsender Au-Schichtdicke. Die geringe Diskrepanz zwischen den Bindungsenergien der Cu 2p_{3/2}- und Cu LMM-Linien sowie des Valenzbandmaximums lässt darauf schließen, dass es durch die Deposition der dünnen Au-Schicht nur zu einer geringfügigen Reduktion der Probenoberfläche kommt.

Anhand des Valenzbandmaximums von Cu₂O für höhere Schichtdicken kann unmittelbar die Barrierenhöhe an der Cu₂O/Au-Grenzfläche bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Bindungsenergie der O 1s-Linie wäre auch eine größere Barrierenhöhe denkbar. Aufgrund des besseren Signal-Rauschverhältnis und des parallelen Verlaufs von Cu 2p_{3/2}-Linie und Valenzbandmaximum ist die Position von letzterem für die Bestimmung der Barrierenhöhe an der

Cu₂O/Au-Grenzfläche jedoch zu bevorzugen. Diese beträgt im vorliegenden Fall $\Phi_B(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}) \approx 0,2 \text{ eV}$. Die Bandverbiegung fällt dabei mit $E_{\text{BB}} < 0,03 \text{ eV}$ sehr gering aus. Das gemäß dieser Werte bestimmte Banddiagramm ist in Abbildung 7.18 b) dargestellt. Eine Bestimmung des Grenzflächendipols konnte zum Zeitpunkt der Messung aus experimentellen Gründen leider nicht durchgeführt werden.

Die Cu₂O/RuO₂-Grenzfläche

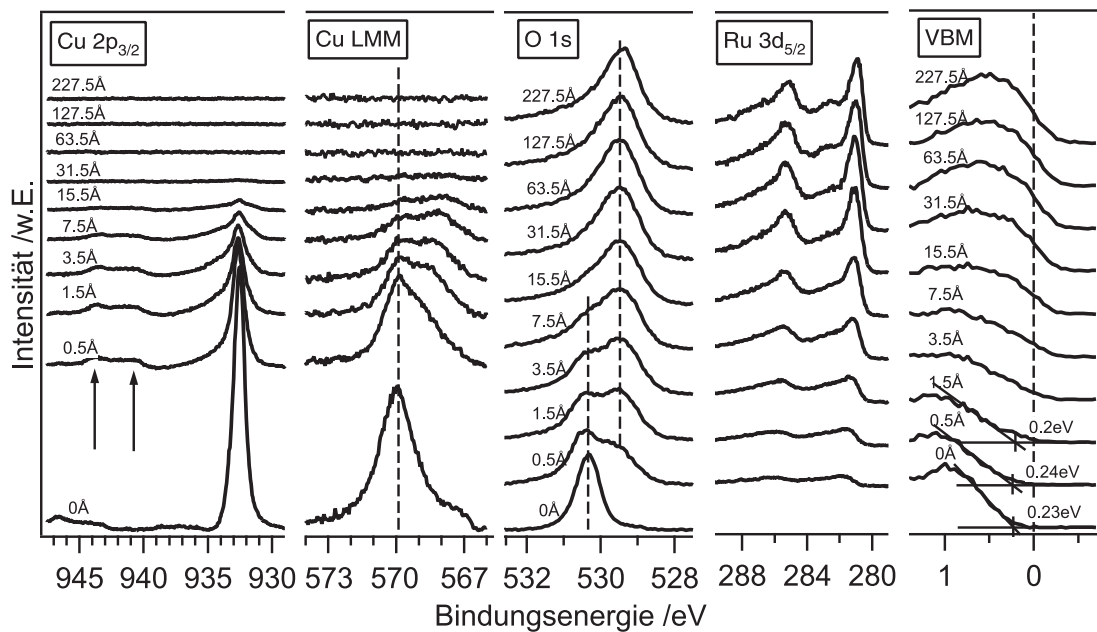


Abbildung 7.19.: Detailspektren für das Cu₂O/RuO₂-Grenzflächenexperiment

Im vorangehenden Abschnitt wurde die Cu₂O/Au-Grenzfläche untersucht. Dabei wurde eine Barrierenhöhe von $\Phi_B(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}) \approx 0,2 \text{ eV}$ ermittelt. Zusätzlich konnte eine geringfügige Reduktion der Probenoberfläche durch die Au-Deposition verzeichnet werden, wodurch die Bildung einer Cu-Au-Legierung ermöglicht wird (vgl. Kapitel 6.2.2).

Um die Auswirkungen dieser prozessbedingten Veränderung der Cu₂O-Schicht auf die Effizienz Cu₂O-basierter Solarzellen zu überprüfen, ist es von besonderem Interesse, weitere Rückkontaktmaterialien zu untersuchen, durch welche einerseits die Barrierenhöhe und andererseits die Reduktion der Probenoberfläche bei der Abscheidung vermindert werden soll. Diesbezüglich stellt RuO₂ eine interessante Alternative dar [209, 210]. Im folgenden Abschnitt soll die Cu₂O/RuO₂-Grenzfläche hinsichtlich ihrer Bandanpassung sowie eventueller Grenzflächenreaktionen untersucht werden.

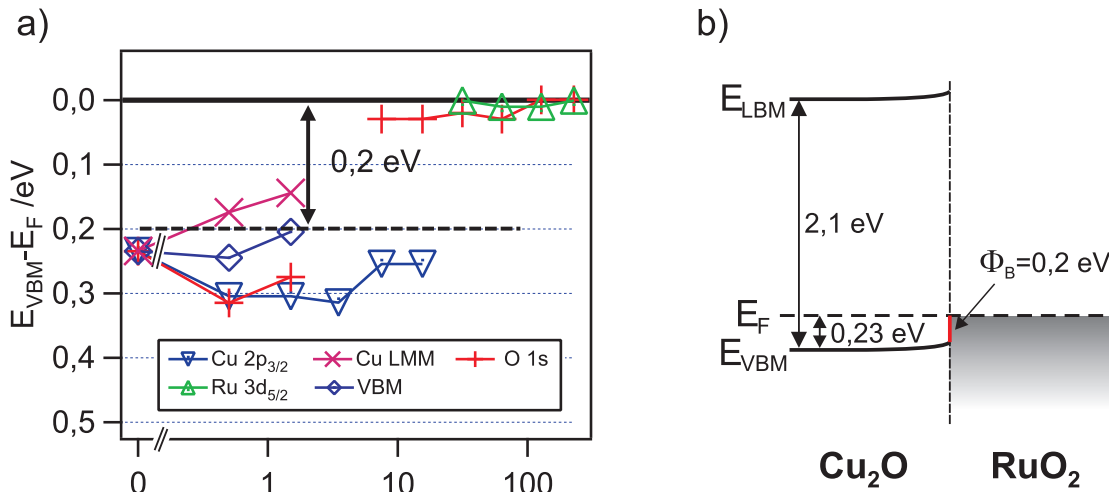


Abbildung 7.20.: Verlauf der Bindungsenergien für das $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ -Grenzflächenexperiment

Für die Durchführung des Experiments wurde sukzessive RuO_2 auf ein Cu_2O -Substrat abgeschieden. Die RuO_2 -Schicht wurde in der Oxid II Sputterkammer am integrierten System DAISY-MAT hergestellt. Die Abscheidung erfolgte mittels reaktivem DC-Sputtern von einem Ru-Target³ mit 99,95%iger Reinheit. Die Sputterleistung betrug 10 W, der Abstand von Substrat zu Target 9,4 cm und der Prozessdruck $p = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$. Als Prozessgas wurde ein Argon/Sauerstoff-Gemisch mit 7,5 % Sauerstoffanteil verwendet.

Nach jedem Depositionsschritt wurden Detailspektren der Cu $2p_{3/2}$ -, Cu LMM-, O 1s- sowie Ru 3d-Emissionslinien aufgenommen (siehe Abbildung 7.19). Bereits ab dem ersten Depositionsschritt ist eine Ausbildung von Satellitenlinien im Cu 2p-Spektrum sowie eine deutliche Verbreiterung der Cu $2p_{3/2}$ -Linie zu verzeichnen, die auf eine Oxidation der Probenoberfläche hindeuten. Die Verbreiterung der Cu LMM-Linie ist ebenfalls auf die Bildung von CuO und der damit verbundenen zweiten Komponente bei 569 eV zurückzuführen.

Diese starke Oxidation der Probenoberfläche lässt sich auf die reaktive Sputterdeposition der RuO_2 -Schicht zurückführen, bei der Sauerstoff-Ionen auf die Probenoberfläche beschleunigt werden können.

Die O 1s-Emissionslinie zeigt ebenfalls eine zweite Komponente, die mit zunehmender Schichtdicke an Intensität gewinnt. Diese ist dem RuO_2 zuzuweisen wobei sich die Diskrepanz der Bindungsenergien durch die höhere Oxidationsstufe des Sauerstoff erklären lässt.

Zur Bestimmung der Barrierenhöhe an der Grenzfläche muss die Entwicklung der Bindungsenergien untersucht werden. Diese ist in Abbildung 7.20 a) dar-

³ Fa: Kurt J. Lesker Company, Typ: EJTRUXX352A2, 2,00" × 0,125"

gestellt. Bereits ab dem ersten Depositionsschritt ist eine deutliche Diskrepanz in den Verläufen der Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien, insbesondere zwischen Cu LMM- und Cu 2p_{3/2}-Linie, sichtbar. Diese Änderung des Augerparameters ist durch die Oxidation der Probenoberfläche bedingt. Durch die starke reaktionsbedingte Verschiebung der Bindungsenergien ist es nicht mehr möglich, anhand der Cu 2p_{3/2}-Emissionslinie Rückschlüsse auf die Position des VBM zu ziehen. Aus diesem Grund wurde für die Bestimmung der Barrierenhöhe der letzte eindeutig bestimmbare Wert des VBM verwendet, wodurch sich ein Wert von $\Phi_B(\text{Cu}_2\text{O}/\text{RuO}_2) = 0,2 \text{ eV}$ ergibt. Das resultierende Banddiagramm ist in Abbildung 7.20 b) dargestellt. Die Barrierenhöhe konnte somit im Vergleich zur Cu₂O/Au-Grenzfläche nicht signifikant verringert werden. Für eine Diskussion der Praktikabilität des RuO₂-Rückkontakts sowie der Auswirkungen auf die Effizienz der Solarzelle sei an dieser Stelle auf Abschnitt 7.3 verwiesen.

7.3 Kupfer(I)Oxid Solarzellen

Die Entwicklung von Cu_2O -basierten Dünnschichtsolarzellen hat in jüngster Vergangenheit enorme Fortschritte verzeichnet. Insbesondere durch die Optimierung des Frontkontaktes konnte die Effizienz um ein Vielfaches gesteigert werden (vgl. Kapitel 2.4.2). Während der Einsatz einer ZnO -Pufferschicht maßgebliche Verbesserungen der Kenndaten bewirkte [87], führte die Verwendung von Puffermaterialien mit optimierter Bandanpassung zu noch besseren Ergebnissen. Die bis dato effizienteste Cu_2O -Solarzelle basiert auf einem $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ -Frontkontakt, wurde 2013 von Minami et al. vorgestellt und verfügt über einen Wirkungsgrad von $\eta \approx 5,4\%$ [88].

Unter Berücksichtigung der vergleichsweise schlechten morphologischen und optoelektronischen Eigenschaften der im vorangehenden Kapitel beschriebenen Cu_2O -Schichten ist nicht davon auszugehen, dass mit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Depositionsmethode vergleichbar hohe Wirkungsgrade erzielt werden können.

Im folgenden Kapitel soll stattdessen untersucht werden, inwiefern sich die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Material- und Grenzflächeneigenschaften auf die Herstellung von Cu_2O -Solarzellen übertragen lassen.

Dabei liegt einer der thematischen Schwerpunkte auf der Untersuchung des Einflusses der Bandanpassung am Frontkontakt auf die Kenndaten der Solarzellen. In Abschnitt 7.2.1 wurde bereits diskutiert, wie neben der Verwendung alternativer Fensterschicht-Materialien auch durch Variation der Abscheideparameter eine optimierte Bandanpassung an der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Heterogrenzfläche erreicht werden kann. Dabei hängt die Größe des ausgebildeten Valenzbandoffsets insbesondere vom verwendeten Sauerstoffanteil bei der Deposition der jeweiligen Schichten ab.

Eine übergeordnete Rolle in der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen spielt ebenfalls die Morphologie der verwendeten Absorberschichten.

Für Cu_2O unterscheidet sich diese, je nach verwendeter Substrattemperatur bei der Abscheidung, maßgeblich. Während für hohe Substrattemperaturen eine deutliche Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften beobachtet werden kann, führen diese zu stark inhomogenem Schichtwachstum (vgl. Abbildung 7.7 b)).

Die gleichzeitige Optimierung der morphologischen und optoelektronischen Eigenschaften der Absorberschicht ist eine der zentralen Herausforderungen in der Dünnschicht-Photovoltaik [25]. So ist es nicht verwunderlich, dass sich auch bei der Herstellung der Cu_2S -Schichten ein ähnliches Verhalten zeigte (vgl. Kapitel 6.1). Nachfolgend soll daher unter anderem geklärt werden, inwiefern sich die

unterschiedlichen Abscheidetemperaturen der Cu_2O -Schichten auf die Kenndaten der Solarzellen auswirken.

Nachdem eine Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ bei der Cu_2O -Deposition ausschließlich zu Kurzschlüssen in den untersuchten Zellen führte, wurde die Prozesstemperatur reduziert. Die in diesem Abschnitt diskutierten Zellen sind daher entweder bei Raumtemperatur oder $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ abgeschieden. Für einige Zellen wurde die Cu_2O -Schicht einem nachträglichen Heizschritt unterzogen.

ZnO/ Cu_2O -Superstratzellen auf ITO

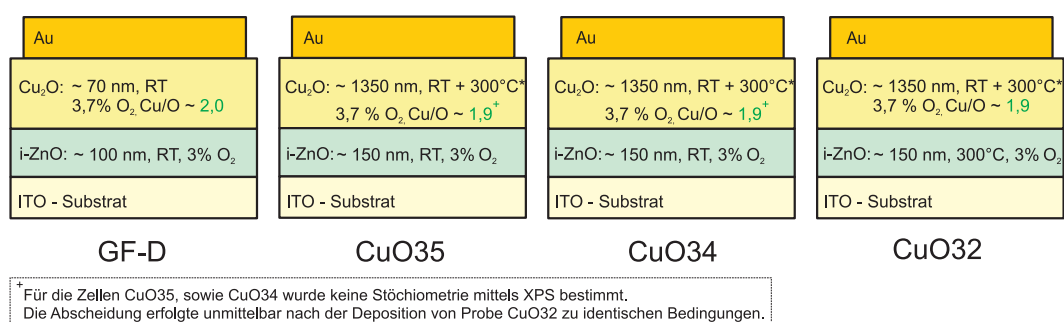


Abbildung 7.21.: Schematische Darstellung des Aufbaus ausgewählter Cu_2O -Solarzellen auf ITO-Substraten. Angegeben sind die jeweiligen Schichtdicken, die Substrattemperatur während der Abscheidung und des nachträglichen Heizschrittes(*) sowie der Sauerstoffanteil der Cu_2O -Schichten.

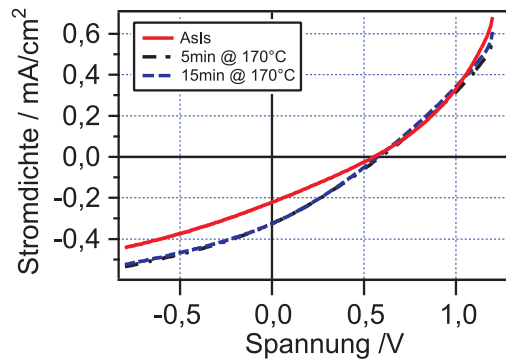
Zelle GF-D

Zur direkten Überprüfung der Korrelation von Bandanpassung und offener Klemmspannung der Solarzellen wurde die für die Durchführung des ZnO/ Cu_2O -Grenzflächenexperiments D (vgl. Abbildung 7.14) verwendete Probe kontaktiert und hinsichtlich ihrer IU-Kennlinie charakterisiert. Die Auswahl fiel dabei auf die Probe, die bei der Untersuchung der ZnO/ Cu_2O Grenzflächen die geringste Leitungsbanddiskontinuität zeigte.

Der Aufbau der Zelle einschließlich der wichtigsten Depositionsparameter ist in Abbildung 7.21 dargestellt.

Abbildung 7.22 zeigt die IU-Kennlinie der Solarzelle GF-D. Die extrahierten Kenndaten sind in Tabelle 7.8 aufgeführt. Da die Zelle bei Raumtemperatur prozessiert wurde, wurde sie analog zur Untersuchung der Cu_2S -Solarzellen (vgl. Kapitel 6.3) sukzessive mehreren nachträglichen Heizschritten auf einer Heiz-

Abbildung 7.22: *IU-Kennlinie der Solarzelle GF-D für die unbehandelte (AsIs) sowie sukzessiv geheizte Probe.*



platte unterzogen.

Die Zelle lieferte eine offene Klemmspannung von maximal $V_{OC} = 590$ mV und liegt damit unterhalb der maximal berichteten Spannungen für ZnO/Cu₂O-Solarzellen von $V_{OC} = 690$ mV [87]. Aufgrund der geringen Leitungsbanddiskontinuität sowie der hohen Bandlücke des Cu₂O sollte mit der gewählten Materialkombination eine höhere Spannung erreichbar sein.

Auffällig ist die besonders geringe Kurzschlussstromdichte von $J_{SC} \approx 0,3$ mA/cm². Hier ist davon auszugehen, dass in der dünnen Cu₂O-Schicht von 70 nm nur unzureichend Photonen absorbiert werden können. Ebenfalls sehr gering ist der Füllfaktor, was wiederum durch die hohe ZnO-Schichtdicke und dem daraus resultierenden Serienwiderstand ($R_s > 1,5$ kΩ cm²) erklärt werden kann.

CuO35

Ausgehend vom Aufbau der Probe GF-D wurden weitere Solarzellen mit größerer Cu₂O-Schichtdicke hergestellt, da im Rahmen des Grenzflächenexperiments die Cu₂O-Schichtdicke der Cu₂O-Schicht mit $d \approx 70$ nm zu gering gewählt wurde, um eine vollständige Absorption der auftreffenden Strahlung zu gewährleisten. So war zu erwarten, dass durch eine Vergrößerung der Absorberschichtdicke der Kurzschlussstrom gesteigert werden kann. Dementsprechend wurde die Cu₂O-Schichtdicke auf $d \approx 1350$ nm erhöht. Ebenso wurde die ZnO-Schichtdicke geringfügig auf $d \approx 150$ nm erhöht, um eventuelle Rekombinationspfade zu passivieren. Die übrigen Depositionsparameter blieben unverändert. Der resultierende Aufbau der Solarzelle CuO35 einschließlich der wichtigsten Depositionsparameter ist in Abbildung 7.21 dargestellt. In Abbildung 7.23 sind die IU-Kennlinie sowie die externe Quantenausbeute der Zelle aufgetragen. Die extrahierten Kenndaten sind in Tabelle 7.8 aufgeführt.

Bei Betrachtung der IU-Kennlinie fällt unmittelbar die sehr geringe Kurzschlussstromdichte von $J_{SC} \leq 0,2$ mA/cm² auf. Die offene Klemmspannung liegt mit $V_{OC} \leq 485$ mV etwas niedriger als für die Zelle GF-D. Die Reduktion von Kurz-

Tabelle 7.8.: *Kenndaten der untersuchten ZnO/Cu₂O-Superstratzellen GF-D, CuO35, CuO34 und CuO32. Angegeben sind der Wirkungsgrad η , der Füllfaktor FF , die Kurzschlussstromdichte J_{SC} , die offene Klemmspannung V_{OC} , der Parallelwiderstand R_p sowie der Serienwiderstand R_s der jeweils effizientesten Einzelzelle auf dem Substrat.*

GF-D	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$
AsIs	0,03	27,1	-0,22	554	2,87	2035
5 min @ 170 °C	0,05	28,1	-0,33	590	2,72	1509
15 min @ 170 °C	0,05	28,6	-0,33	575	2,45	1437

CuO35	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$
AsIs	0,01	25,6	-0,11	485	3,97	4991
5 min @ 170 °C	0,02	25,6	-0,20	459	2,61	2771
15 min @ 170 °C	0,02	25,5	-0,19	411	2,35	2739

CuO34	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$
AsIs	0,04	27,4	-0,41	391	1,11	1016

CuO32	$\eta/\%$	$FF/\%$	$J_{SC}/\text{mA}/\text{cm}^2$	V_{OC}/mV	$R_p/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$
AsIs	0,11	40,2	-1,75	160	0,28	33,7

schlussstrom sowie offener Klemmspannung lässt sich durch eine deutliche Steigerung des Serienwiderstands R_s erklären. Diese Steigerung ist zum einen auf die gesteigerte ZnO-Schichtdicke zurückzuführen, zum anderen auf den Schichtwiderstand der Cu₂O-Schicht, deren Dicke um einen Faktor ≈ 20 erhöht wurde. Zu einer Verbesserung der Transporteigenschaften und einer Reduktion des Serienwiderstands wurde die Zelle CuO35 nach der Herstellung sukzessiv auf der Heizplatte geheizt. Durch die nachträglichen Heizschritte ist jedoch keine maßgebliche Steigerung der Kurzschlussstromdichte zu verzeichnen. Vielmehr sinkt ab einer gewissen Heizdauer neben dem Serien- auch der Parallelwiderstand, was zu einer Reduktion der offenen Klemmspannung führt.

Die Quanteneffizienz beschränkt sich auf einen sehr schmalbandigen Bereich um die Bandkante des ZnO. Eine Messung unter Weißlicht-Bias führt zu einer Steigerung der Quanteneffizienz in diesem Bereich. Wie bereits für die ZnO/Cu₂S-Solarzellen diskutiert, (vgl. Abschnitt 6.3.1) ist dies ein Indiz für das Vorliegen von Grenzflächenzuständen am Frontkontakt.

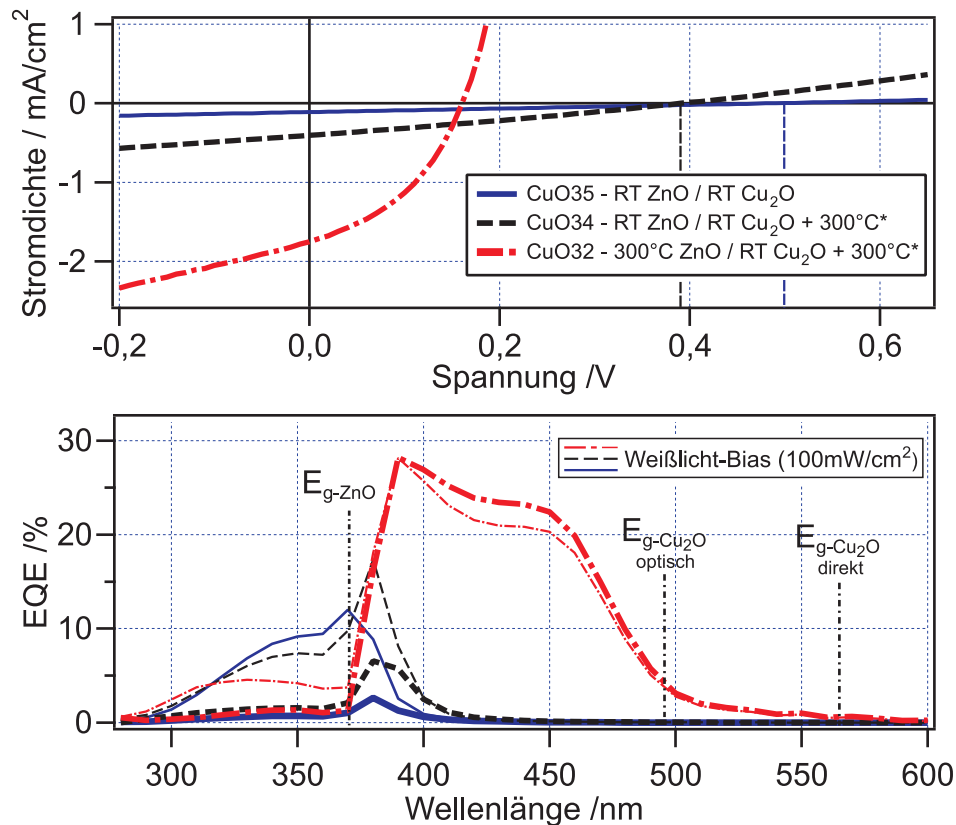


Abbildung 7.23.: Stromspannungskennlinien sowie externe Quantenausbeuten der Solarzellen CuO35, CuO34 und CuO32. Zusätzlich aufgeführt sind die Temperaturen während der Deposition (RT: Raumtemperatur, * Temperatur während des nachträglichen Heizschrittes). Mit dünnen Linien gekennzeichnet ist weiterhin die EQE unter Weißlicht-Biasbeleuchtung.

CuO34

Für die Zelle CuO35 war die Kurzschlussstromdichte insbesondere durch den hohen Serienwiderstand von ZnO- sowie Cu₂O-Schicht limitiert. Im Rahmen der elektrischen Charakterisierung (vgl. Abschnitt 7.1.4) wurde festgestellt, dass die Transporteigenschaften der Cu₂O-Schichten durch einen Heizschritt in Sauerstoffatmosphäre maßgeblich verbessert werden können. Aus diesem Grund wurde der Herstellungsprozess der Zelle CuO35 um einen zusätzlichen Heizschritt in Sauerstoff-Atmosphäre ergänzt⁴.

Durch den zusätzlichen Heizschritt wurden sowohl Serien- als auch Parallelwiderstand der Solarzelle reduziert. Somit konnte die Kurzschlussstromdichte erhöht werden, jedoch bei gleichzeitiger Reduktion der offenen Klemmspannung

⁴ Experimentelle Details zum nachträglichen Heizen der Cu₂O-Schichten sind in Kapitel 5.2.2 beschrieben.

(vgl. Tabelle 7.8). Durch den nachträglichen Heizschritt nach der Abscheidung wird die gesamte Probe und dementsprechend, neben der Cu_2O -Schicht, auch die ZnO -Schicht erhitzt. Somit ist es nur schwer möglich zu differenzieren, welche Mechanismen im Detail zu der beobachteten Reduktion des Serienwiderstands führen.

Sowohl die Form der IU-Kennlinie als auch der spektrale Verlauf der externen Quantenausbeute bleiben, bis auf die Erhöhung der Kurzschlussstromdichte, weitestgehend unverändert (vgl. Abbildung 7.23). Ebenso unverändert ist der Effekt der Weißlicht-Biasbeleuchtung auf die EQE-Messung. So zeigt die Probe weiterhin einen ausgeprägt beleuchtungsabhängigen Ladungsträgertransport am Frontkontakt.

CuO32

Um den Serienwiderstand der Zellen weiter zu reduzieren, wurden die Depositionsparameter der Zinkoxid-Schicht angepasst. So ist bekannt, dass hohe Substrattemperaturen während der Abscheidung, unabhängig vom gewählten Sauerstoffpartialdruck, zu geringeren Schichtwiderständen führen [39, 44, 134]. So wurde für die Zelle CuO32 die Substrattemperatur während der Abscheidung auf $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ erhöht. Die übrigen Depositionsparameter der Zelle blieben unverändert (vgl. Abbildung 7.21).

Entgegen der vorangehenden Veränderungen im Herstellungsprozess der Solarzellen führt die Erhöhung der ZnO -Abscheidetemperatur zu einer maßgeblichen Veränderung der Zelleigenschaften. Abbildung 7.23 zeigt sowohl IU-Kennlinie als auch externe Quantenausbeute der Zelle CuO32. Besonders auffällig ist die stark erhöhte Kurzschlussstromdichte von $J_{\text{SC}} = -1,75 \text{ mA/cm}^2$ sowie das verstärkt gleichrichtende Verhalten des Bauteils, was sich unmittelbar in einem größeren Füllfaktor widerspiegelt.

Bei Beobachtung der EQE-Messdaten in Abbildung 7.23 fällt auf, dass die EQE für alle Wellenlängen signifikant erhöht wurde. So ist erstmals ein Beitrag bis zur Bandkante von Cu_2O zu verzeichnen. Dabei ist der spektrale Verlauf der EQE in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Transmissionsmessung (vgl. Kapitel 7.1.5). So ist bereits ab der direkten Bandlücke von $E_{\text{g-direkt}} = 2,17 \text{ eV}$ eine geringe EQE zu verzeichnen, die dann für Photonenenergien oberhalb der optischen Bandlücke von $E_{\text{g-optisch}} \approx 2,55 \text{ eV}$ rasch ansteigt. Der Effekt der Weißlicht-Biasbeleuchtung fällt geringer aus als für die Zellen CuO34 und CuO35 beobachtet, was für eine Reduktion an Grenzflächenzuständen spricht. Überraschenderweise fällt der Beitrag für Wellenlängen unterhalb der Bandkante des ZnO dennoch geringer aus.

Die Veränderungen in den Kenndaten lassen sich durch die Reduktion des Serienwiderstands erklären. Aufgrund der Tatsache, dass sich sowohl Serien- als auch Parallelwiderstand um einen ähnlichen Betrag von $\Delta R \approx 1 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ verringert haben (vgl. Tabelle 7.8) muss davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um den reduzierten Schichtwiderstand der ZnO-Schicht handelt.

Die daraus resultierende schlechtere Passivierung von Rekombinationspfaden innerhalb der Absorberschicht ist eine mögliche Erklärung für den Einbruch der offenen Klemmspannung auf $V_{\text{OC}} = 160 \text{ mV}$. Eine vergleichsweise schlechtere Bandanpassung zwischen der bei $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ abgeschiedenen ZnO-Fensterschicht und der Cu_2O -Schicht kann anhand der Grenzflächenexperimente zum ZnO/ Cu_2O -Kontakt ausgeschlossen werden. Das entsprechende Grenzflächenexperiment (vgl. Abbildung 7.14, Exp. B) zeigt keine wesentliche Zunahme der Leitungsbanddiskontinuität.

ZnO/Cu₂O-Superstratzellen auf ZnO:Al

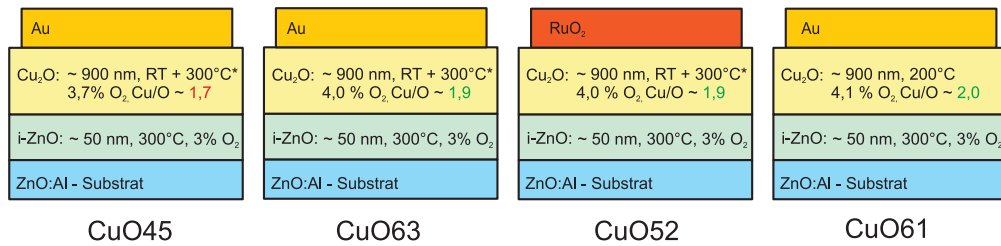


Abbildung 7.24.: Schematische Darstellung des Aufbaus ausgewählter Cu₂O-Solarzellen auf AZO-Substraten. Dargestellt sind die jeweiligen Schichtdicken sowie die Substrattemperatur während der Abscheidung und des nachträglichen Heizschrittes (*). Die Zellen CuO45 sowie CuO63 unterscheiden sich hinsichtlich des Sauerstoffanteils in der Cu₂O-Schicht.

Im Rahmen eines in-situ Grenzflächenexperiments konnte die Bandanpassung an der ZnO:Al/ZnO-Grenzfläche bestimmt werden. Dabei konnten keine Diskontinuitäten im Bandverlauf festgestellt werden, wodurch ideale Voraussetzungen für den Einsatz in einer Solarzellenstruktur gegeben sind. Aufgrund dieser positiven Ergebnisse wurden weitere Cu₂O-Solarzellen auf ZnO:Al-Substraten hergestellt.

Um eine Reduktion des Serienwiderstands der Zellen zu bewirken, wurden zudem die Dicken der undotierten ZnO-Schicht sowie Cu₂O-Schicht auf $d \approx 50$ nm beziehungsweise $d \approx 900$ nm reduziert. Abbildung 7.24 zeigt den Aufbau, sowie ausgewählte Depositionsparameter für die diskutierten ZnO:Al/ZnO/Cu₂O-Solarzellen.

Bei den im nachfolgenden Abschnitt diskutierten Zellen wurden einerseits der Sauerstoffanteil der Cu₂O-Schicht sowie die Substrattemperatur während der Abscheidung variiert. Andererseits wurde die Umsetzbarkeit eines alternativen Rückkontakts auf Basis von RuO₂ überprüft.

CuO45 und CuO63

Die Herstellungsbedingungen der Zellen CuO45 und CuO63 orientieren sich an der im vorangehenden Abschnitt diskutierten Zelle CuO32. Um eine Reduktion des Serienwiderstands der Zelle zu erreichen, wurden sowohl die Cu₂O- als auch die ZnO-Schichtdicke reduziert. Die Abscheidebedingungen unterscheiden sich hinsichtlich des verwendeten Sauerstoffanteils während der Deposition, wobei, entgegen der Erwartung, 3,7 % Sauerstoffanteil (CuO45) zu einem höheren Sauerstoffanteil führten als 4,0 % Sauerstoffanteil (CuO63). Dies ist durch Ver-

änderungen am Aufbau der Sputterkammer zu erklären. Abbildung 7.24 zeigt den Aufbau sowie die Depositionsparameter der beiden Zellen.

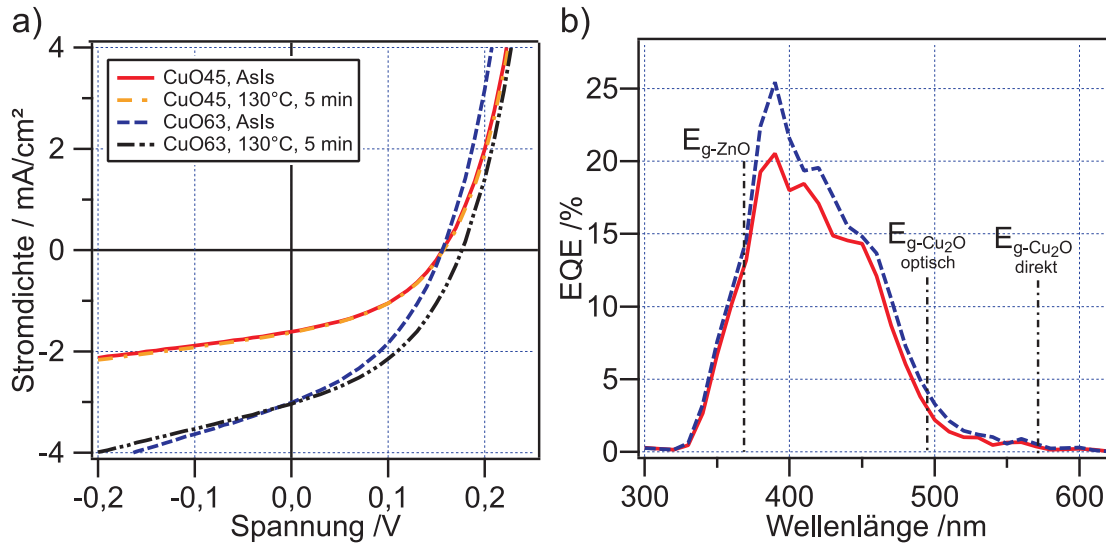


Abbildung 7.25.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzellen CuO45 und CuO63 für verschiedene Heizschritte: unbehandelt (AsIs) sowie geheizt bei $T_{\text{Sub}} = 130^\circ\text{C}$. Der hohe Sauerstoffanteil der Zelle CuO45 führt zu einer Verschlechterung der Transporteigenschaften und einer Reduktion der Kurzschlussstromdichte.

Die Strom-Spannungskennlinien sowie die externe Quantenausbeute der Zellen ist in Abbildung 7.25 dargestellt. Die extrahierten Kenndaten sind in Tabelle 7.9 gegeben.

Sowohl die offene Klemmspannung als auch der Füllfaktor unterscheiden sich für beide Zellen nur marginal und liegen bei $V_{\text{OC}} \approx 160\text{ mV}$ beziehungsweise $FF \approx 41\%$. Hinsichtlich der Kurzschlussstromdichte ist jedoch eine deutliche Diskrepanz zu verzeichnen. Die Zelle mit der stöchiometrischeren Cu_2O -Schicht (CuO63) weist eine Kurzschlussstromdichte von $J_{\text{SC}} \approx -3\text{ mA}/\text{cm}^2$ auf, während für die Zelle mit der sauerstoffreicheren Schicht (CuO45) nur $J_{\text{SC}} \approx -1,6\text{ mA}/\text{cm}^2$ gemessen werden konnten.

Dies ist durch die unterschiedlichen Transporteigenschaften der Cu_2O -Schichten zu erklären. Im Rahmen der Hall-Messung konnte festgestellt werden, dass für sauerstoffreiche Schichten, die keiner thermischen Nachbehandlung unterzogen wurden, die Ladungsträgermobilität signifikant schlechter ausfällt als für vergleichbare, stöchiometrische Schichten (vgl. Kapitel 7.1.4). Eine mögliche Ursache ist die Streuung und Rekombination von Ladungsträgern an Fremdphasenanteilen im Volumen der Absorberschicht.

Der spektrale Verlauf der externen Quantenausbeute ist für beide Zellen vergleichbar. Dabei ist ein Beitrag zum Photostrom erst ab der optischen Bandlücke

Tabelle 7.9.: Kenndaten der untersuchten ZnO/Cu₂O-Superstratzellen. Angegeben sind der Wirkungsgrad η , der Füllfaktor FF , die Kurzschlussstromdichte J_{SC} , die offene Klemmspannung V_{OC} , der Parallelwiderstand R_p sowie der Serienwiderstand R_s der jeweils performantesten Zelle auf dem Substrat.

CuO45	η /%	FF /%	J_{SC} /mA/cm ²	V_{OC} /mV	R_p /k Ω cm ²	R_s / Ω cm ²
AsIs	0,10	41,8	-1,61	156	0,31	34,2
10 min @ 130 °C	0,11	41,1	-1,62	158	0,28	36,3
5 min @ 170 °C	0,10	39,8	-1,68	149	0,24	29,4

CuO63	η /%	FF /%	J_{SC} /mA/cm ²	V_{OC} /mV	R_p /k Ω cm ²	R_s / Ω cm ²
AsIs	0,18	39	-3,01	156	0,13	20,9
5min @ 130°C	0,22	41	-3,03	176	0,17	20,4
10min @ 220°C	0,23	42,9	-2,73	198	0,22	22,1

CuO52	η /%	FF /%	J_{SC} /mA/cm ²	V_{OC} /mV	R_p /k Ω cm ²	R_s / Ω cm ²
AsIs	0,17	41,3	-2,82	150	0,17	16,9
5 min @ 130 °C	0,19	42,2	-2,89	158	0,18	18,4
5 min @ 170 °C	0,20	41,4	-2,98	160	0,16	19,6

CuO61	η /%	FF /%	J_{SC} /mA/cm ²	V_{OC} /mV	R_p /k Ω cm ²	R_s / Ω cm ²
AsIs	0,12	35,2	-1,95	170	0,19	45,3
15 min @ 170 °C	0,16	41,3	-1,90	200	0,33	38,9
5 min @ 220 °C	0,19	40,6	-1,96	237	0,36	44,5
10 min @ 220 °C	0,18	41,7	-2,23	198	0,28	32,6

von Cu₂O bei ca. $\lambda_{E_g-\text{Cu}_2\text{O},\text{optisch}} \approx 490$ nm zu verzeichnen. Zu kurzen Wellenlängen ist unterhalb der Bandlücke des ZnO $\lambda_{E_g-\text{ZnO}} \approx 370$ nm für beide Zellen eine höhere Quantenausbeute zu verzeichnen als für das vergleichbare Pendant auf dem ITO-Substrat (CuO32), was als Indiz für eine geringere Rekombination am Frontkontakt gewertet werden kann (vgl. Abbildung 7.23).

CuO52

Die Zelle CuO52 entspricht in ihrem Aufbau weitestgehend der Zelle CuO63. Der einzige Unterschied besteht in Form eines RuO₂-Rückkontakts anstelle des konventionellen Rückkontakts. Die Deposition erfolgte nach den in Abschnitt 7.2.2 beschriebenen Parametern mittels reaktivem DC Magnetron-Sputtern von einem

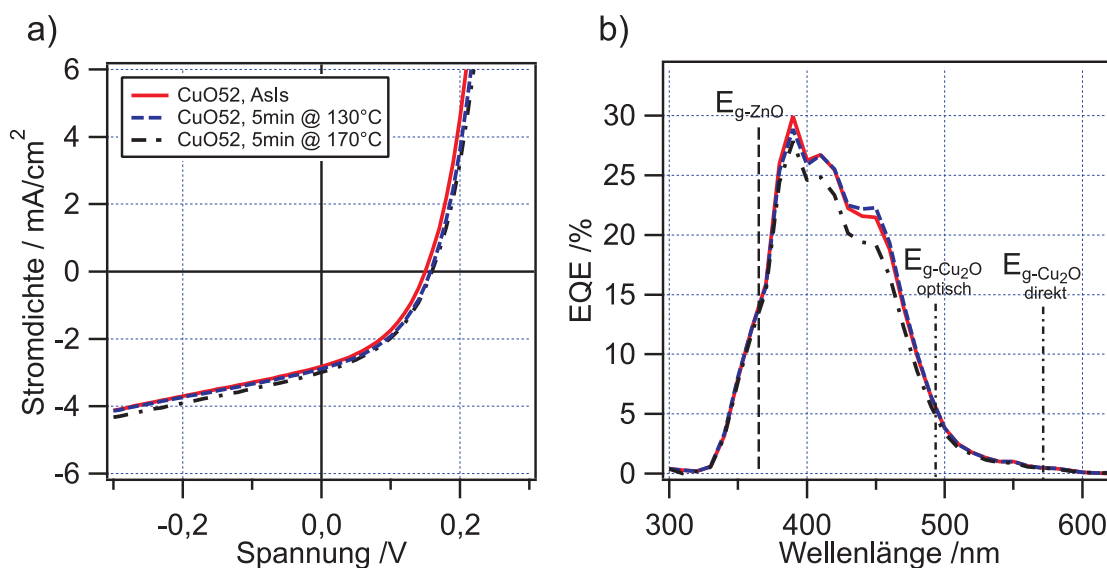


Abbildung 7.26.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuO52 für verschiedene Heizschritte: unbehandelt (AsIs) sowie sukzessiv geheizt bei $T_{\text{Sub}} = 130^\circ\text{C}$

Ru-Target mit 99,5%iger-Reinheit. Für die Strukturierung der Einzelzellen auf der Probe wurde analog zur Deposition des Goldkontakts eine Schattenmaske verwendet (vgl. Abbildung 5.2). Abbildung 7.24 zeigt den Aufbau der Zelle einschließlich der Depositionsparameter sowie der Stöchiometrie der Cu_2O -Schicht.

Die Strom-Spannungskennlinie und die externe Quantenausbeute der Zelle sind in Abbildung 7.26 dargestellt, die entsprechenden Kenndaten in Tabelle 7.9 aufgeführt. Die Kenndaten unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der Zelle CuO63 mit Au-Rückkontakt.

In Kapitel 7.2.2 sind die Grenzflächenexperimente für die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ - sowie $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ -Grenzfläche beschrieben. Die Barrierenhöhen wurden für beide Kontaktmaterialien zu ca. 0,2 eV bestimmt, wobei für die Deposition von RuO_2 eine deutliche Oxidation der Cu_2O -Oberfläche beobachtet werden kann. Obwohl davon auszugehen ist, dass diese oberflächliche Oxidation zu verstärkter Rekombination am Rückkontakt führt, konnte dies weder durch die EQE- noch die IU-Kennlinienmessung bestätigt werden. Dabei sind die Abweichungen der jeweiligen Kenndaten zu gering, um an dieser Stelle von einem signifikanten Unterschied sprechen zu können (vgl. Tabelle 7.9). Aus diesem Grund kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der RuO_2 -Kontakt — insbesondere bei der Herstellung von Cu_2O -Substratzellen, bei der sich die Oxidation der Probenoberfläche vermeiden ließe —, eine interessante Alternative zum Au-Rückkontakt darstellt.

CuO61

Nachdem die Cu_2O -Deposition bei $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ zu einem stark inhomogenen Schichtwachstum und dementsprechend zur Ausbildung von Kurzschlüssen bei der Herstellung von Cu_2O -Superstratsolarzellen führte, konnte die Morphologie der Schichten für geringere Substrattemperaturen von $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ wesentlich verbessert werden. Eine Übersicht über die morphologischen Eigenschaften der unterschiedlich prozessierten Cu_2O -Schichten ist in Abschnitt 7.1.3 gegeben. Um den Einfluss der Substrattemperatur auf die Kenndaten der Cu_2O -Solarzellen zu untersuchen, wurde eine Cu_2O -Solarzelle mit einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ bei der Cu_2O -Abscheidung hergestellt. Die übrigen Depositionsbedingungen entsprachen denen der Zelle CuO63, wobei die Zelle keinem nachträglichen Heizschritt unterzogen wurde. Eine schematische Darstellung der Zellstruktur einschließlich der verwendeten Prozessparameter ist in Abbildung 7.24 gegeben.

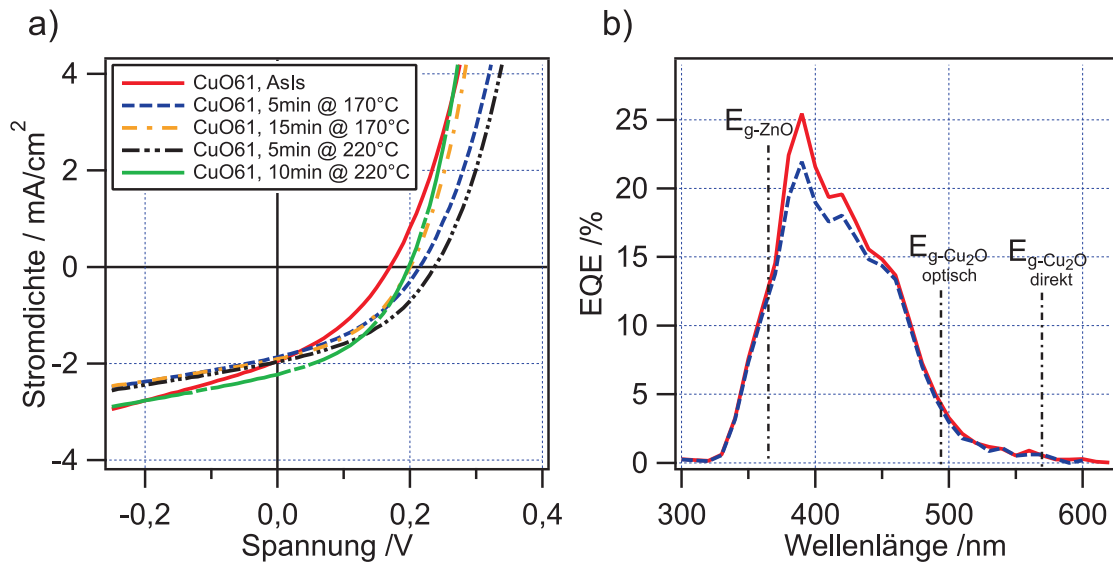


Abbildung 7.27.: Strom-Spannungskennlinie sowie externe Quantenausbeute der Solarzelle CuO61 für verschiedene Heizschritte: unbehandelt (AsIs) sowie sukzessiv geheizt bei $T_{\text{Sub}} = 130^\circ\text{C}$

Die IU-Kennlinie sowie die externe Quantenausbeute der Zelle CuO61 sind in Abbildung 7.27 dargestellt. Die extrahierten Kenndaten sind in Tabelle 7.9 dargestellt. Da die Zelle bei der Herstellung keinem Heizschritt unterzogen wurde, wurde sie anschließend sukzessiv auf einer Heizplatte geheizt. Im Vergleich mit der Solarzelle CuO63 fällt die Kurzschlussstromdichte mit $J_{\text{SC}} \approx 2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ geringer aus. Dies findet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrischen Charakterisierung (vgl. Abschnitt 7.1.4). So sind für die bei $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Cu_2O -Schichten sowohl die spezifische Leitfähigkeit als auch die Ladungsträgerkonzentration und Mobilität geringer als für

die bei Raumtemperatur abgeschiedenen und anschließend bei $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ geheizten Schichten.

Sowohl der Serienwiderstand R_S als auch der Parallelwiderstand R_P fallen höher aus als bei den bei Raumtemperatur prozessierten Zellen. Eine mögliche Erklärung bietet die geringfügig veränderte Morphologie. Ebenso könnte auch der nachträgliche Heizschritt eine Reduktion von R_S und R_P bewirken.

Durch ein nachträgliches Heizen auf der Heizplatte kann bei einer geringen Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 220^\circ\text{C}$ und einer Heizdauer bis 5 min eine Steigerung der offenen Klemmspannung von $V_{\text{OC}} = 170\text{ mV}$ auf $V_{\text{OC}} = 237\text{ mV}$ verzeichnet werden. Längere Heizdauern hingegen führen zu einer Degradation der Zelle, was sich in einer Reduktion von R_P äußert.

Für nahezu alle untersuchten Cu_2O -Solarzellen — abgesehen von denen mit sehr hohen Serienwiderständen — fiel die offene Klemmspannung mit $V_{\text{OC}} \approx 160\text{ mV}$ vergleichsweise gering aus. Die einzige Ausnahme bildet die Zelle CuO61, bei der die Cu_2O -Schicht bei $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde. Für diese konnten höhere offene Klemmspannungen von bis zu $V_{\text{OC}} = 237\text{ mV}$ gemessen werden. Werden diese Kenndaten mit den in der Literatur berichteten Spannungen verglichen (siehe Tabelle 2.4), fällt auf, dass insbesondere für diejenigen Zellen hohe Spannungen erreicht wurden, die über hohe Korngrößen der Cu_2O -Schicht verfügen. Die beste durch Magnetron-Sputtern hergestellte Zelle weist eine ebenfalls geringe offene Klemmspannung von $V_{\text{OC}} = 260\text{ mV}$ auf [93]. Minami et al. erreichten mit bis zu $V_{\text{OC}} \approx 800\text{ mV}$ die bis dato höchsten Spannungen für eine Cu_2O -basierte Solarzelle. Deren Absorberschicht basiert auf einer thermisch oxidierten Kupferschicht mit Korngrößen von bis zu 100 nm^2 [87]. Sowohl die Korngrößen der in dieser Arbeit verwendeten Schichten als auch die von Akimoto et al. berichteten Werte [93] liegen in der Größenordnung von wenigen 100 nm^2 . Dementsprechend ist anzunehmen, dass die offene Klemmspannung hauptsächlich durch die Rekombination an Korngrenzen sowie die Ausbildung von Rekombinationspfaden durch morphologische Defekte in der Absorberschicht limitiert wird.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im vorangehenden Kapitel wurden die Deposition und die Charakterisierung dünner Cu_2O -Schichten mittels reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung beschrieben. Zusätzlich wurden Grenzflächenexperimente durchgeführt, um die Bandanpassungen bekannter sowie alternativer Devicestrukturen zu untersuchen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden Solarzellen hergestellt und charakterisiert. Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Kapitel zusammenfassend diskutiert. Zusätzlich werden Anregungen für weiterführende Experimente gegeben.

Herstellung und Charakterisierung dünner Cu_2O -Schichten

Die in dieser Arbeit untersuchten Cu_2O -Schichten wurden ausnahmslos am Daisy-Mat mittels reaktivem RF-Sputtern von einem Cu-Target hergestellt. Durch die Variation des Sauerstoffanteils im Prozessgas konnte dabei die Stöchiometrie der Cu_{2-x}O -Schichten eingestellt werden. Es wurden Schichten bei Raumtemperatur sowie $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ hergestellt. Aufgrund der positiven Ergebnisse eines nachträglichen Heizschrittes an Cu_2S -Schichten (vgl. Kapitel 6.1.5) wurden die Auswirkungen eines solchen in-situ Heizschrittes ebenfalls für Cu_2O untersucht.

Für eine detaillierte Beschreibung der Herstellung sowie Charakterisierung der Cu_2O -Schichten sei an dieser Stelle auf die Kapitel 5.2.2 beziehungsweise 7.1 verwiesen.

Die Schichten wurden nach der Herstellung in-situ mittels XPS untersucht. Anhand charakteristischer Merkmale in den Cu $2p_{3/2}$ - sowie Cu LMM-Spektren lassen sich Fremdphasenanteile wie CuO oder elementares Kupfer identifizieren. Dabei weisen Satelliten-Emissionen im Cu $2p_{3/2}$ -Spektrum auf Cu(II)-Anteile (z.B. CuO oder $\text{Cu}(\text{OH})_2$) hin, während eine Schulter in der Cu LMM-Linie bei ca. 568 eV auf Einschlüsse elementaren Kupfers hindeutet (vgl. Abbildung 7.1). Anhand dieser Merkmale, sowie des atomaren Cu/O-Verhältnisses lassen sich Cu_{2-x}O -Schichten zuverlässig hinsichtlich ihrer Stöchiometrie untersuchen.

Die Optimierung des Depositionsprozesses sowie die Auswirkungen unterschiedlicher Sauerstoffanteile während der Abscheidung wurden exemplarisch an einer Abscheidung bei $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ beschrieben (vgl. Kapitel 7.1.1).

Es musste festgestellt werden, dass bereits geringste Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks während der Abscheidung zu unterschiedlichen Sauerstoffgehalten in den Schichten führen. Für die Abscheidung stöchiometrischer Cu_2O -Schichten war es daher notwendig, den Sauerstoffanteil während der Abschei-

dung auf $\pm 0,1\%$ genau einzustellen. Im Rahmen dieser engen Parametergrenzen ist es möglich durch Anpassung des Sauerstoffanteils Einfluss auf die Kupferleerstellen-Konzentration und somit die p-Dotierung der Cu_2O -Schichten zu nehmen.

Für alle Cu_2O -Schichten wurde, unabhängig von der Substrattemperatur während der Abscheidung, eine Korrelation zwischen der Lage des Valenzbandmaximums E_{VBM} und der Stöchiometrie der Cu_2O -Schicht⁵ beobachtet. Dabei reichen die Werte von $E_{\text{VBM}} \approx 0,2 \text{ eV}$ für sauerstoffreichere Schichten bis $E_{\text{VBM}} \approx 0,5 \text{ eV}$ für Schichten mit Kupferüberschuss (vgl. Abbildung 7.4).

Für den Einsatz in Solarzellen ist die Morphologie der Cu_2O -Schichten von besonderem Interesse. HREM-Aufnahmen zeigten eine starke Abhängigkeit der Morphologie von der Substrattemperatur bei der Abscheidung (vgl. Abbildung 7.7). Ab einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ weisen die Schichten starke Inhomogenitäten auf, die bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen die Ausbildung von Rekombinationspfaden begünstigen. Dichtere Schichten konnten durch eine Deposition $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ beziehungsweise Raumtemperatur hergestellt werden. Die Korngröße fällt für diese Schichten sehr gering aus und bewegt sich in der Größenordnung weniger 100 nm^2 . Entgegen der Beobachtungen an Cu_2S konnte durch einen nachträglichen Heizschritt keine Veränderung der Morphologie an den bei Raumtemperatur deponierten Schichten festgestellt werden.

Der nachträgliche Heizschritt wirkt sich jedoch positiv auf die Transporteigenschaften der Schicht aus (vgl. Kapitel 7.1.4). So kann bei ausreichend hohem Sauerstoffgehalt eine signifikante Steigerung der Mobilität von $\mu \approx 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf bis zu $\mu \approx 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden. Der Literaturwert für monokristallines Cu_2O liegt bei $\mu \approx 70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [43], weshalb davon ausgegangen werden muss, dass die Mobilität der Schichten durch eine Optimierung der Abscheidungsbedingung und eine Steigerung der Korngröße noch weiter gesteigert werden kann.

Weiterhin sind die optischen Eigenschaften der Schichten entscheidend für den erfolgreichen Einsatz in einer Dünnschichtsolarzelle. Dabei steht insbesondere eine hohe Absorption im relevanten Spektralbereich des AM 1,5-Spektrums im Vordergrund. Für alle untersuchten Schichten konnte eine direkte optische Bandlücke von $E_{\text{g-optisch}} \approx 2,55 \text{ eV}$ bestimmt werden. Oberhalb dieser Photonenenergie verfügen alle Schichten über einen hohen Absorptionskoeffizienten von $\alpha \geq 1 \cdot 10^5 / \text{cm}$.

⁵ Durch wiederholte Änderungen am Aufbau der Depositionskammer muss für einen repräsentativen Vergleich des Sauerstoffgehalts verschiedener Schichten anstelle des Sauerstoffanteils im Prozessgas die Stöchiometrie aus XPS-Messungen verwendet werden.

Cu_2O verfügt zwar über eine direkte Bandlücke bei $E_g = 2,17 \text{ eV}$, der zugehörige optische Übergang ist jedoch nach der Paritätsregel verboten. Erlaubte Übergänge existieren ab einer Energie von $2,5 \text{ eV}$ (vgl. Kapitel 2.4.2) [3]. Diese Eigenschaft wirkt sich unmittelbar auf die theoretische Effizienz einer Cu_2O -basierten Solarzelle aus. So führt die Kombination der geringen Absorption im kurzwelligen Spektralbereich einerseits zu einer Reduktion des Photostroms, während die vergleichsweise geringe direkte Bandlücke die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus und gleichermaßen die offene Klemmspannung limitiert. Eine entsprechend pessimistische Abschätzung des Shockley-Queisser-Limits ergibt einen Wert von ca. $\eta_{\text{SQL-angepasst}} \approx 10,5 \%$ [27].

Eine direkte Bestimmung der Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung war mangels einer Anregungsquelle mit geeigneter Wellenlänge zum Zeitpunkt der Arbeit an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg leider nicht möglich. Hier sind entsprechende Erweiterungen und Messungen in Planung, die aufschlussreiche Ergebnisse über die optoelektronischen Eigenschaften der Schichten liefern sollen.

Durch die RF Magnetron-Kathodenzerstäubung konnten stöchiometrische Cu_2O -Schichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden werden. Dabei lassen sich die Eigenschaften der Schichten maßgeblich durch eine Variation des Sauerstoffpartialdrucks während der Abscheidung kontrollieren. Eine große Herausforderung bei der Herstellung dünner Cu_2O -Schichten für photovoltaische Anwendungen ist jedoch weiterhin die Kontrolle der Morphologie. So konnten dichte Schichten nur mit sehr geringen Korngrößen realisiert werden. In zukünftigen Experimenten könnte daher untersucht werden, inwiefern sich die Morphologie über eine Anpassung der Depositionsrate sowie dem Prozessdruck während der Abscheidung steuern lässt. Zusätzlich würde die Deposition bei deutlich höheren Temperaturen im Bereich von $T_{\text{Sub}} > 500^\circ\text{C}$ zu einer Steigerung der Korngröße führen [85, 93].

Grenzflächenexperimente zur Untersuchung bestehender und alternativer Cu_2O -Solarzellen-Strukturen

Durch in-situ Grenzflächenexperimente wurden die Bandanpassungen verschiedener Materialien zu Cu_2O untersucht. Dabei sollten einerseits das Verständnis für die Vorgänge in bestehenden Devicestrukturen erweitert werden, andererseits sollte die Eignung alternativer Kontaktmaterialien überprüft werden. Im Einzelnen wurden die Bandanpassungen an der $\text{ZnO:Al}/\text{ZnO}$ -, der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ - sowie den $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ - und $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ -Grenzflächen bestimmt. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf das $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -System gelegt. Hier wurden mehrere Grenzflächenexperimente durchgeführt, um den Einfluss der jeweiligen Depositionsparameter auf die Bandanpassung zu untersuchen. Eine detaillierte Be-

schreibung der Experimente findet sich in Kapitel 7.2. Im Folgenden wird nur eine knappe Übersicht über die resultierenden Bandanpassungen gegeben.

Da bei der Mehrzahl der Zellen eine Kombination aus hochdotiertem AZO-Frontkontakt sowie undotierter ZnO-Pufferschicht zum Einsatz kam, wurde zunächst die Bandanpassung an der ZnO:Al/ZnO-Grenzfläche untersucht. Hierfür wurde ein ZnO:Al-Substrat⁶ gereinigt und anschließend in Ar-Atmosphäre bei 300 °C geheizt, um Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurde mittels Magnetron-Sputtern schrittweise eine undotierte ZnO-Schicht gemäß der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Parameter abgeschieden. Da es in diesem speziellen Fall der Homo-Grenzfläche nicht möglich war, substrat- oder filmspezifische Bindungsenergieverläufe zu beobachten, wurde die Entwicklung der Halbwertsbreite der Zn 2p_{3/2}-Linie untersucht. Da über den gesamten Verlauf des Experiments keine Verbreiterung der Halbwertsbreite festgestellt werden konnte, kann ein Vorliegen von Diskontinuitäten im Bandverlauf ausgeschlossen werden. Somit ist sichergestellt, dass am ZnO:Al/ZnO-Kontakt keine Barriere für die Extraktion von Ladungsträgern aus der Solarzelle vorliegt.

Die Effizienz von Cu₂O-Dünnschichtsolarzellen konnte in den letzten Jahren maßgeblich gesteigert werden (vgl. Kapitel 2.4.2). Dabei spielte insbesondere die Optimierung der Bandanpassung am Frontkontakt eine Rolle [3, 88]. Die erste deutliche Effizienzsteigerung gegenüber früheren Ergebnissen wurde durch den Einsatz von Fensterschichten aus undotiertem ZnO erreicht [87]. Jüngste Veröffentlichungen rücken hauptsächlich die Materialauswahl für den Frontkontakt in den Vordergrund [3, 88, 89, 197], wohingegen bereits Änderungen der Abscheidebedingungen für die jeweiligen Materialien die Bandanpassung an der Grenzfläche maßgeblich beeinflussen können. Eine solche Abhängigkeit der Bandanpassung von den Depositionsbedingungen konnte insbesondere für Heterogrenzflächen an oxidischen Halbleitern nachgewiesen werden [44, 85, 164, 198–200]. Hierbei spielen Defekte im Material eine große Rolle, die zu einem Pinning des Fermi-niveaus führen können [199, 201].

Aus diesem Grund wurde der Bandanpassung am ZnO/Cu₂O-Frontkontakt besondere Aufmerksamkeit gewidmet. In vier Grenzflächenexperimenten wurden ZnO/Cu₂O-Grenzflächen unter veränderlichen Depositionsbedingungen präpariert. Je nach Sauerstoffgehalt in den Schichten konnten signifikante Unterschiede in den Bandanpassungen beobachtet werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Experimente ist in Abschnitt 7.2.1 gegeben.

Die Veränderungen der Bandanpassungen lassen sich auf unterschiedlich stark ausgeprägte Bandverbiegungen in den jeweiligen Materialien zurückführen. Die Höhe der Bandverbiegungen variiert je nach verwendetem Sauerstoffgehalt zwi-

⁶ Hergestellt am Fraunhofer IST

schen 0 eV und 0,5 eV für Cu₂O sowie 0,1 eV und 0,6 eV für ZnO. Daraus resultieren unterschiedlich große Leitungsbanddiskontinuitäten von minimal $\Delta E_{\text{LB}} = 0,25$ eV bis maximal $\Delta E_{\text{LB}} = 0,7$ eV (vgl. Abbildung 7.14).

Sowohl für die Cu₂O als auch für die ZnO-Schichten konnte ein Pinning des Fermi-niveaus jeweils an den sauerstoffärmeren Schichten beobachtet werden. Hierfür gibt es verschiedene Erklärungen:

Im Fall von ZnO gibt es mehrere mögliche Erklärungen für ein Pinning des Fermi-niveaus. Am wahrscheinlichsten ist ein Umladen von neutralen (V_{O}^0) zu zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen (V_{O}^{2+}) unterhalb eines Fermi-niveaus von $E_{\text{F}} \lesssim 2,5$ eV [134, 206]. Unterschreitet das Fermi-niveau im Zuge einer Bandverbiegung diesen Wert, können die Sauerstoffleerstellen ionisiert werden, wodurch eine weitere Bandverbiegung unterbunden wird (vgl. Abbildung 7.16).

Für Cu₂O hingegen ist ein Fermi-Level-Pinning durch Einschlüsse elementaren Kupfers wahrscheinlich. Für Cu₂O-Schichten mit Kupferüberschuss liegt das Fermi-niveau reproduzierbar bei $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} = (0,5 \pm 0,1)$ eV. Dies lässt sich auf entsprechende Fremdphasenanteile zurückführen, die eine Vielzahl von Schottky-Barrieren im Volumen des Materials bilden. Sind diese Kupfereinschlüsse ausreichend fein verteilt, kommt es zu einem Pinning des Fermi-Niveaus auf einen Wert in einem Bereich Nahe der Barrierenhöhe der Cu₂O/Cu-Grenzfläche. Eine detailliertere Beschreibung dieses Pinning-Mechanismus ist in Abschnitt 7.2.1 gegeben.

Für eine weiterführende Untersuchung der Bandanpassung an der ZnO/Cu₂O-Grenzfläche wäre es interessant, reduzierende Abscheidebedingungen sowohl für die ZnO- als auch für die Cu₂O-Schicht zu verwenden, um die größte zu erwartende Leitungsbanddiskontinuität zu eruieren. Zusätzlich sollte die Diskussion auf andere Depositionsmethoden erweitert werden um ein umfassenderes Verständnis der vorherrschenden Pinning-Mechanismen zu erlangen. Im Rahmen einer Kooperation mit der EPFL Lausanne wurden zusätzliche Grenzflächen an elektrochemisch abgeschiedenen Cu₂O-Schichten untersucht, wobei Leitungsbanddiskontinuitäten von bis zu $\Delta E_{\text{LB}} = 1,5$ eV gemessen werden konnten. Ein entsprechendes Manuskript ist in Vorbereitung.

Hinsichtlich des Rückkontakts wurden sowohl Au als auch RuO₂ als mögliche Kontaktmaterialien untersucht. Während sich Au als Kontaktmaterial für Cu₂O bewährt hat stellte sich die Frage, inwiefern sich die Probenoberfläche durch die Au-Deposition verändert. Wie das Cu₂O/Au-Grenzflächenexperiment zeigte, führt die Sputterdeposition von Au auf Cu₂O zu einer geringfügigen Reduktion der Probenoberfläche (vgl. Abbildung 7.18). Diesbezüglich sollte ein Rückkontakt aus RuO₂ eine Alternative bieten. Die Abscheidung durch reaktives DC-Sputtern führte in diesem Fall jedoch zu einer starken Oxidation der

Probenoberfläche (vgl. Abbildung 7.19). Sowohl für die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ als auch für die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RuO}_2$ Grenzfläche wurde eine Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,2 \text{ eV}$ bestimmt. Eine Bandverbiegung in der Cu_2O -Schicht konnte bei keinem der beiden Experimente beobachtet werden.

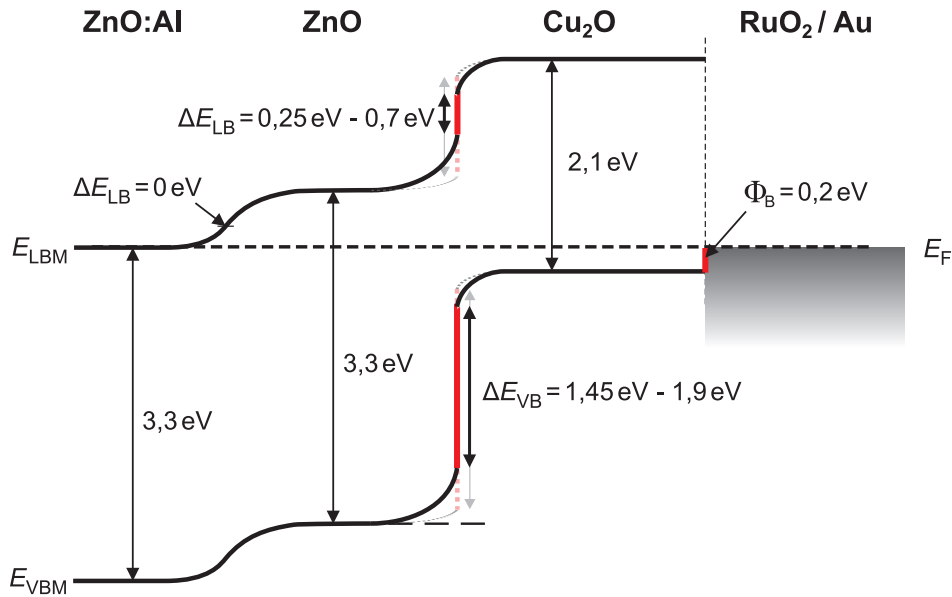


Abbildung 7.28.: Banddiagramm für eine mögliche Cu_2O -Solarzellenstruktur. Abhängig von den Depositionsparametern der ZnO - sowie Cu_2O -Schichten werden unterschiedlich große Diskontinuitäten im Bandverlauf hervorgerufen.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Grenzflächenexperimente lässt sich das gesamte Banddiagramm einer $\text{ZnO:Al}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Solarzellenstruktur zeichnen. Abbildung 7.28 zeigt das Banddiagramm einer solchen Solarzellenstruktur. Abhängig von den Depositionsparametern der ZnO - sowie Cu_2O -Schicht können unterschiedliche Bandanpassungen an der $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Grenzfläche beobachtet werden. Durch die Bandanpassung an dieser Grenzfläche wird die maximale offene Klemmspannung einer solchen Solarzelle bestimmt. Abbildung 7.29 zeigt den entsprechenden Zusammenhang.

Ausgehend von einer Leitungsbanddiskontinuität im Bereich von $0,25 \text{ eV} \leq \Delta E_{\text{LB}} \leq 0,7 \text{ eV}$ und einer direkten Bandlücke von $E_{\text{g-Cu}_2\text{O}} = 2,1 \text{ eV}$ ergibt sich je nach Bandanpassung eine maximale offene Klemmspannung im Bereich von $1,4 \text{ V} \leq V_{\text{OC-max}} \leq 1,85 \text{ V}$.

Hinsichtlich der Bandanpassung am Rückkontakt ist aufgrund der Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,2 \text{ eV}$ sowohl für Au als auch RuO_2 eine weitgehend ideale Situation gegeben.

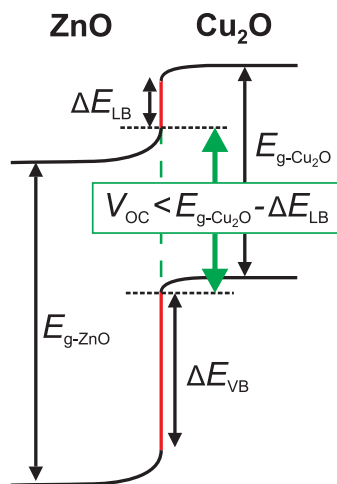


Abbildung 7.29: Skizzenhafte Darstellung der Bandanpassung an der ZnO/Cu₂O-Grenzfläche. Durch Diskontinuitäten im Bandverlauf wird die offene Klemmspannung V_{OC} der Solarzelle limitiert.

Herstellung und Charakterisierung von Cu₂O-Solarzellen

Ausgehend von den Ergebnissen der Grenzflächenexperimente und der Charakterisierung der Cu₂O-Schichten wurden Dünnschichtsolarzellen auf Cu₂O-Basis hergestellt. Die Zellen verfügen ausnahmslos über eine Fensterschicht aus undotiertem ZnO, variiert wurden die Kontaktmaterialien am Front- und Rückkontakt sowie die Depositionsbedingungen der ZnO- und Cu₂O-Schicht. Die Abscheidung der Cu₂O-Schichten erfolgte auf Grund des stark inhomogenen Wachstums für Substrattemperaturen von $T_{\text{Sub}} = 300\text{ °C}$ überwiegend bei Raumtemperatur. Die elektrischen Eigenschaften der Schicht konnten dabei durch einen nachträglichen Heizschritt bei $T_{\text{Sub}} = 300\text{ °C}$ verbessert werden.

Zur direkten Überprüfung der Korrelation zwischen der Bandanpassung an der ZnO/Cu₂O-Grenzfläche und der offenen Klemmspannung wurde die Probe mit dem geringsten Valenzbandoffset (vgl. Abschnitt 7.3, Probe GF-D) kontaktiert und hinsichtlich ihrer Strom-Spannungskennlinie untersucht (vgl. Abbildung 7.22). Die offene Klemmspannung liegt deutlich unter dieser theoretischen Grenze und wurde zu $V_{OC} = 590\text{ mV}$ bestimmt. Die Kurzschlussstromdichte fällt auf Grund der hohen ZnO- sowie niedrigen Cu₂O-Schichtdicke erwartungsgemäß sehr gering aus ($J_{SC} \approx 0,3\text{ mA/cm}^2$).

Ausgehend von einer ITO/ZnO/Cu₂O/Au-Superstratstruktur (vgl. Abbildung 7.21) wurden weitere Zellen mit angepassten Prozessparametern hergestellt. Dabei wurde insbesondere die Cu₂O-Schichtdicke erhöht.

Trotz der größeren Cu₂O-Schichtdicke konnte keine signifikante Steigerung der Kurzschlussstromdichte erreicht werden (CuO35), weshalb davon ausgegangen werden muss, dass der entscheidende Verlustmechanismus nicht durch die mangelnde Absorption sondern vielmehr durch den hohen Schichtwiderstand der

ZnO-Schicht sowie die schlechten Transporteigenschaften der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Cu₂O-Schicht gegeben ist. Ein zusätzlicher Heizschritt im Vakuum führt zu einer Reduktion von Serien- sowie Parallelwiderstand, was zu einem geringfügigen Anstieg der Kurzschlussstromdichte auf $J_{SC} \approx 0,4 \text{ mA/cm}^2$ bei gleichzeitiger Reduktion der offenen Klemmspannung führt (CuO34). Hier ist durch das Heizen des gesamten Bauteils jedoch schwer zu differenzieren, welche Mechanismen im Detail zu einer Reduktion dieser Widerstände führen.

Wird die ZnO-Schicht jedoch direkt bei höheren Substrattemperaturen von $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ abgeschieden, ändern sich die Eigenschaften der Solarzelle maßgeblich. Sowohl für Serien- als auch Parallelwiderstand kann eine Reduktion um $\Delta R \approx 1 \text{ k}\Omega$ beobachtet werden, die einer Reduktion des Schichtwiderstands der Pufferschicht zuzuschreiben ist. Dies resultiert in einem deutlichen Anstieg der Kurzschlussstromdichte auf $J_{SC} = 1,75 \text{ mA/cm}^2$ (CuO32). Durch den reduzierten Schichtwiderstand der ZnO-Schicht werden allerdings auch Rekombinationspfade in der Zelle schlechter passiviert, was sich in einer Reduktion der offenen Klemmspannung auf $V_{OC} = 160 \text{ mV}$ äußert.

Ausgehend von den positiven Ergebnissen des ZnO:Al/ZnO-Grenzflächen-experiments wurden weiterhin Superstrat-Zellen auf ZnO:Al-Substraten des Fraunhofer IST hergestellt. Die Kenndaten der Zellen blieben weitestgehend unverändert. Jedoch konnte die Kurzschlussstromdichte durch eine Reduktion des Sauerstoffgehalts in den Cu₂O-Schichten— von Cu/O = 1,7 zu Cu/O = 1,9 — deutlich gesteigert werden (vgl. Zellen CuO45 und CuO63, Abschnitt 7.3). Hier wird deutlich wie entscheidend die Stöchiometrie der Cu₂O-Schichten ist. Während ein zu hoher Cu-Anteil ein Pinning des Fermi-Niveaus und somit eine Einschränkung der Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung verursachen kann, wirkt sich ein zu hoher Sauerstoffanteil negativ auf die Transporteigenschaften der Cu₂O-Schichten und somit gleichermaßen auf die Kurzschlussstromdichte aus.

Bezüglich des Rückkontaktmaterials konnten mit RuO₂ vergleichbare Kenndaten erzielt werden wie für den konventionellen Goldkontakt (Zellen CuO63, CuO52). Insbesondere bei der Herstellung von Substratzellen, bei der sich die prozessbedingte Oxidation der Cu₂O-Schicht während der RuO₂-Deposition vermeiden ließe, stellt ein solcher Rückkontakt daher eine interessante Alternative dar.

Werden die Kenndaten aller untersuchten Cu₂O-Solarzellen verglichen, fällt — mit Ausnahme der Zellen mit hohen R_S — die geringe offene Klemmspannung von $V_{OC} \approx 160 \text{ mV}$ auf. Die einzige Ausnahme bildet die Zelle CuO61, bei welcher die Cu₂O-Schicht bei $T_{\text{Sub}} = 200^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde ($V_{OC} = 237 \text{ mV}$). Ausgehend von der großen Bandlücke des Materials sowie der Bandanpassung an der ZnO/Cu₂O-Grenzfläche sollten mit den verwendeten Devicestrukturen deutlich höhere Spannungen von bis zu $V_{OC} \approx 1,85 \text{ V}$ erreichbar sein (vgl. Ab-

bildung 7.29).

Es ist daher davon auszugehen, dass die offene Klemmspannung bereits durch Verluste in der Cu_2O -Schicht limitiert wird. Bei Vergleich der Kenndaten mit den in der Literatur berichteten Spannungen (siehe Tabelle 2.4) fällt auf, dass insbesondere für diejenigen Zellen hohe Spannungen erreicht wurden, die über hohe Korngrößen der Cu_2O -Schicht verfügen. Die beste durch Magnetron-Sputtern hergestellte Zelle weist eine ebenfalls geringe offene Klemmspannung von $V_{\text{OC}} = 260 \text{ mV}$ auf [93].

Minami et al. erreichten mit bis zu $V_{\text{OC}} \approx 800 \text{ mV}$ die bis dato höchsten Spannungen für eine Cu_2O -basierte Solarzelle. Die dort verwendeten Cu_2O -Absorberschichten werden durch thermische Oxidation einer Kupferschicht hergestellt und verfügen über Korngrößen von bis zu 100 nm^2 [87]. Sowohl die Korngrößen der in dieser Arbeit verwendeten Schichten als auch die von Aki-moto et al. berichteten Werte [93] liegen in der Größenordnung von wenigen 100 nm^2 . Dementsprechend ist anzunehmen, dass die offene Klemmspannung hauptsächlich durch die Rekombination an Korngrenzen sowie die Ausbildung von Rekombinationspfaden durch morphologische Defekte in der Absorberschicht limitiert wird.

Zum Erreichen höherer Korngrößen könnten deutlich höhere Substrattemperaturen sowie geringere Prozessdrücke bei der Abscheidung zielführend sein. Zur Umsetzung eines solchen Prozesses wäre die Herstellung der Zellen in Substratkonfiguration unabdingbar.



8 Schlussfolgerungen und Perspektiven

Cu₂S und Cu₂O als alternative Absorbermaterialien

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung der Kupferchalkogenide Cu₂S und Cu₂O hinsichtlich ihres Einsatzes in der Dünnschichtphotovoltaik. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Eignung als Absorbermaterial gelegt.

Zunächst galt es, die physikalische Gasphasenabscheidung der Materialien unter UHV-Bedingungen zu optimieren. Hierbei stand die Kontrolle der morphologischen sowie optoelektronischen Materialeigenschaften im Vordergrund. Während die Cu₂S-Schichten durch thermisches Verdampfen aus der Verbindung abgeschieden wurden, kam für die Cu₂O-Deposition die reaktive RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung zum Einsatz.

Im Fall von Cu₂S stellt die Abscheidung phasenreiner Cu₂S-Schichten auf Grund der Komplexität des Phasendiagramms (vgl. Kapitel 2.4.1) eine besondere Herausforderung dar. Zudem ist der Parameterraum bei einem Verdampfen aus der Verbindung stark eingeschränkt. Durch den dissoziativen Verdampfungsprozess des Materials wird die Zusammensetzung der Schichten hauptsächlich durch die Substrattemperatur sowie die Depositionsrates beeinflusst. Während eine Abscheidung bei hohen Temperaturen die Bildung großer Kristallite begünstigt, steigt aufgrund der stark unterschiedlichen Dampfdrücke von Kupfer und Schwefel jedoch auch der Anteil elementaren Kupfers in den Proben.

Für eine Raumtemperaturdeposition mit nachfolgendem Heizschritt ließ sich der Anteil der Fremdphasenanteile auf ein Minimum reduzieren. An den entsprechenden Proben konnten vielversprechende optoelektronischen Materialeigenschaften nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 6.1.5). Neben einer hohen Quasi-Ferminiveaueaufspaltung von $\mu \approx 710$ meV bieten auch die direkte Bandlücke von $E_g \approx 1,25$ eV sowie der hohe Absorptionskoeffizient von $\alpha \geq 5 \cdot 10^4$ /cm bei $E_{ph} \geq 1,4$ eV ideale Voraussetzungen für den Einsatz als Absorbermaterial in der Dünnschichtphotovoltaik.

Die Untersuchung der Bandstruktur verschiedener Devicestrukturen und Materialkombinationen lieferte ebenfalls vielversprechende Resultate. Sowohl ZnO als

auch CdS bieten ideale Bandanpassungen am Frontkontakt ohne nennenswerte Barrieren für den Ladungsträgertransport (6.2.1), wobei an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche eine verstärkte Bildung von Grenzflächenzuständen beobachtet werden konnte, die auf eine hohe Gitterfehlانpassung der Materialien zurückzuführen ist.

Hinsichtlich der Bandanpassung am Rückkontakt wurde Cu₂O als alternatives Rückkontaktmaterial untersucht. Trotz des geringen Valenzbandoffsets von $\Delta E_{\text{VB}} \approx 0,2 \text{ eV}$ konnte keine Verbesserung der Kenndaten der Solarzellen erreicht werden. Eine mögliche Begründung liegt in den schlechten Transporteigenschaften der bei niedrigen Temperaturen abgeschiedenen Schichten, wodurch der Einsatz eines Cu₂O-Rückkontakts nur bei Verwendung von hohen Depositionstemperaturen in Kombination mit einer Solarzellenstruktur in Substratkonfiguration praktikabel ist.

Entgegen der überwiegend guten optoelektronischen Eigenschaften der Cu₂S-Schichten und der vielversprechenden Ergebnisse bezüglich der Bandstruktur konnten keine effizienten Cu₂S-Solarzellen hergestellt werden. Eine der Hauptursachen liegt in der Morphologie der verwendeten Schichten. Zum einen führt die geringe Korngröße zu vermehrter Rekombination im Volumen des Absorbers und beeinflusst die Transporteigenschaften nachteilig. Zum anderen begünstigen morphologische Defekte die Ausbildung von Rekombinationspfaden und Kurzschlüssen (vgl. Abbildung 6.6). Während die Phasenumwandlung von α -Cu₂S zu β -Cu₂S während des nachträglichen Heizschritts Spannungen und somit Risse in den Schichten hervorruft, führt das Wachstum bei höheren Substrattemperaturen unmittelbar zu einer größeren Dichte an Pinholes.

Durch eine Pufferschicht aus undotiertem ZnO können derartige Rekombinationspfade zwar teilweise passiviert werden, der Kompromiss aus hohem Serien- und Parallelwiderstand führt jedoch zu gleichermaßen geringen offenen Klemmspannungen wie Kurzschlussstromdichten.

Ein möglicher Lösungsansatz für die oben genannten Probleme wäre die grundlegende Überarbeitung des Depositionsverfahrens. Dabei sollten der Schwefelpartialdruck sowie der Prozessdruck während der Abscheidung regulierbar sein, um die Herstellung phasenreiner Cu₂S-Schichten bei hohen Prozesstemperaturen zu ermöglichen. Diesbezüglich stellen die Abscheidung durch reaktives Sputtern in H₂S-Atmosphäre sowie die Ko-Verdampfung von Kupfer und Schwefel vielversprechende Alternativen dar [61, 62, 141].

Ein weitere Herausforderung stellt die diffusionsbedingte Degradation der CdS/Cu₂S-Grenzfläche dar. Eine Fensterschicht aus ZnO erhöht die Stabilität der Zellen maßgeblich, ein vollständiger Verzicht auf die CdS-Schicht ist allerdings aufgrund der hohen Gitterfehlانpassung an der ZnO/Cu₂S-Grenzfläche nicht praktikabel. Für die Prozessierung der Solarzellen bedeutet dies unmittel-

bar, dass für den Fall einer Hochtemperatur-Abscheidung des Cu_2S mit einer Devicestruktur in Substratkonfiguration gearbeitet werden muss, um ein Aufheizen der $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ -Grenzfläche zu vermeiden. Durch Verwendung einer Substratkonfiguration konnte auch die Dichte an Grenzflächenzuständen am Frontkontakt reduziert werden (Kapitel 6.3.2, Zellen CuS125 und CuS128), was sich auch in den Ergebnissen der entsprechenden Grenzflächenexperimente widerspiegelt.

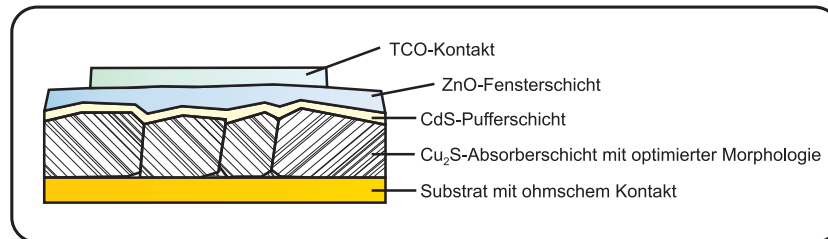


Abbildung 8.1.: Schematische Darstellung einer konzeptionellen Cu_2S -Zellstruktur. Die Herstellung in Substratkonfiguration erlaubt die Cu_2S -Deposition bei hohen Substrattemperaturen.

Abbildung 8.1 zeigt die Devicestruktur einer entsprechenden Solarzelle. Vergleichbare Strukturen kommen auch bei der Herstellung von CIGS-Solarzellen zum Einsatz [24, 160].

Die Verwendung eines solchen Designs wäre notwendig, um das Potential von Cu_2S als zukunftsfähigem und ökologisch unbedenklichem Absorbermaterial weiter ausschöpfen zu können. Bevor jedoch die Herstellung langzeitstabiler, hocheffizienter Solarzellen gelingen kann, müssen die Reproduzierbarkeit und die Kontrolle wichtiger Materialeigenschaften, insbesondere der Morphologie, verbessert werden. Ebenso ist die Stabilisierung dünner Cu_2S -Schichten von besonderer Bedeutung. Diesbezüglich wurden in jüngster Vergangenheit entscheidende Fortschritte gemacht [53, 66].

Die Kontrolle der Morphologie ist auch bei der Herstellung von Cu_2O ein wichtiger Gesichtspunkt. Dies wird insbesondere durch jüngste Veröffentlichungen zur Herstellung von Solarzellen auf Basis von Cu_2O verdeutlicht. So konnten gleichermaßen hohe Kurzschlussstromdichten und offene Klemmspannungen nur bei solchen Zellen erreicht werden, bei denen Cu_2O -Schichten mit sehr hohen Korngrößen zum Einsatz kamen (vgl. Kapitel 2.4.2). Hierbei ist die Herstellung der Cu_2O -Schichten durch thermische Oxidation eine etablierte Methode, die jedoch mit vergleichsweise hohen Prozesstemperaturen und Prozesskosten verbunden ist. In dieser Arbeit kam für die Herstellung der Cu_2O -Schichten die reaktive Magnetron-Kathodenzerstäubung zum Einsatz. Um mit dieser Herstellungsmethode entsprechende Korngrößen und dementsprechend gute Transporteigenschaften zu erreichen, muss bei der Deposition mit hohen Substrattemperaturen gearbeitet werden. Wie REM-Aufnahmen zeigten, führt die Verwendung

höherer Substrattemperaturen von $T_{\text{Sub}} > 300^\circ\text{C}$ bei den gegebenen Rahmenbedingungen jedoch zu einem stark inhomogenen Wachstum der Schichten, wodurch die Bildung von Rekombinationspfaden in der Zelle begünstigt wird (vgl. Abbildung 7.7). Eine zusätzliche Variation von Depositionsrate und Prozessdruck könnte hier zu einer Verbesserung der morphologischen Eigenschaften führen.

Ein weiterer entscheidender Faktor in der Konzeption von Cu_2O -Solarzellen ist die Optimierung des Frontkontakts. Untersuchungen zur Bandanpassung am $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Heterokontakt ergaben eine starke Abhängigkeit der Höhe der ausgebildeten Leitungsbanddiskontinuität von den Depositionsparametern der einzelnen Materialien. Diese lassen sich auf unterschiedlich stark ausgeprägte Bandverbiegungen sowohl in den Cu_2O - als auch in den ZnO -Schichten zurückführen. Im Fall von Cu_2O führt ein Kupferüberschuss zu einem Pinning des Fermi-niveaus. Im Fall von ZnO ist für sauerstoffärmere Schichten die Position des Fermi-niveaus durch ein Umladen von Defektzuständen begrenzt. Abhängig von der Wahl der Depositionsparameter liegt das theoretische Limit für die offene Klemmspannung einer solchen Zelle im Bereich von $1,4\text{ V} \leq V_{\text{OC-max}} \leq 1,85\text{ V}$.

Ausgehend von den geringen bisher erreichten Spannungen in dieser Arbeit sowie Vergleichswerten aus der Literatur (siehe Tabelle 2.4) ist davon auszugehen, dass die Ausbildung höherer Spannungen in der Zelle durch anderweitige Verlustmechanismen begrenzt wird. Diesbezüglich wäre es besonders interessant, auch an Cu_2O PL-Messungen zur Bestimmung der Quasi-Fermi-niveaufspaltung durchzuführen¹. Während davon auszugehen ist, dass für kupferreiche Cu_2O -Schichten die Quasi-Fermi-niveau-Aufspaltung durch den beobachteten Pinning-Mechanismus begrenzt wird, kann für sauerstoffreichere Schichten eine Reduktion der Ladungsträgermobilität beobachtet werden, die sich negativ auf die erreichbaren Photoströme auswirkt.

Diese Ergebnisse machen deutlich, wie kritisch die Wahl der Depositionsparameter der Cu_2O -Schichten für die Funktion der Solarzelle ist, insbesondere, da bereits geringe Unterschiede im Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung signifikante Abweichungen in der Stöchiometrie bewirken können.

Trotz der aufschlussreichen Ergebnisse der Grenzflächenanalyse sowie der erfolgreichen Herstellung phasenreiner Cu_2O -Schichten unter UHV-Bedingungen gibt es Faktoren, die das Potential von Cu_2O bezüglich der Verwendung als Absorbermaterial einschränken. Obwohl die direkte Bandlücke von $E_{\text{g-Cu}_2\text{O}} = 2,1\text{ eV}$ ein Shockley-Queisser-Limit von fast $\eta_{\text{max}} = 21\%$ impliziert [3], haben Transmissionsmessungen an Cu_2O -Schichten ergeben, dass die Absorption bis zu einer Photonenenergie von $h\nu \geq 2,5\text{ eV}$ sehr gering ausfällt. Diese Ergebnisse

¹ Die notwendige Erweiterung des Messaufbaus an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg ist in Planung.

spiegeln sich auch in den spektralen Verläufen der externen Quantenausbeute der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Zellen wieder. Unabhängig von der Wahl der Prozessparameter sowie der Devicestruktur der Solarzelle ist die EQE auf einen schmalbandigen Bereich zwischen ca. 350 nm und 500 nm beschränkt. Diesbezüglich muss die Abschätzung des theoretischen Wirkungsgrades für Cu₂O-Dünnschichten deutlich nach unten korrigiert werden, was die Perspektive von konventionellen Solarzellen auf Basis von Cu₂O einschränkt.

Interessante Anwendungsgebiete bleiben weiterhin — insbesondere auf Grund der hohen Bandlücke — der Einsatz als Photokathode für die Wasserspaltung sowie ein potentieller Einsatz in Stapelsolarzellen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Im Rahmen der CdTe-Forschungsaktivitäten am Fachgebiet Oberflächenforschung wurden sowohl Cu₂S als auch Cu₂O hinsichtlich ihrer Eignung als alternative Kontaktmaterialien untersucht. Die Optimierung des Rückkontakts ist unverzichtbar für die Herstellung hocheffizienter CdTe-Solarzellen und Gegenstand aktueller Forschung [127, 160, 161, 211].

Im Gegensatz zu anderen bekannten Materialsystemen stellt die Präparation eines ohm'schen Kontakts an der Grenzfläche zu CdTe eine besondere Herausforderung dar. CdTe verfügt über ein hohes Ionisationspotential von $I \approx 5,8 \text{ eV}$, so dass zur Herstellung eines ohm'schen Kontakts ein Metall mit einer Austrittsarbeit von $\Phi > 5,6 \text{ eV}$ benötigt wird [127]. Da solche Metalle nicht verfügbar sind, würde es bei der Verwendung eines reinen Metallkontakts unweigerlich zur Ausbildung einer Schottky-Barriere kommen [160]. Die Herstellung eines Tunnelkontakts wird darüber hinaus durch die eingeschränkte Dotierbarkeit der CdTe-Schicht erschwert.

Eine etablierte Methode zur Rückkontaktbildung an CdTe-Solarzellen ist die sogenannte np-Ätze. Bei diesem nasschemischen Prozess wird die Probenoberfläche mit einer Lösung aus Salpeter- und Phosphorsäure behandelt. Durch diesen selektiven Ätzschritt entsteht eine dünne, hochleitfähige Tellurschicht, auf die anschließend ein metallischer Leiter aufgebracht wird [160].

Ein weiterer Lösungsansatz für die verlustfreie Kontaktierung der CdTe-Zelle besteht in der Herstellung eines Halbleiter-Heterokontakts mit geringer Barrierenhöhe. Diesbezüglich sind sowohl Cu₂S als auch Cu₂O vielversprechende Kandidaten für die Kontaktierung von CdTe. Um einen direkten Vergleich verschiedener Kontaktmaterialien zu ermöglichen, wurden mehrere Solarzellen einer einzelnen Probenserie mit unterschiedlichen Kontaktmaterialien versehen. Für

die Deposition von Cu_2S - beziehungsweise Cu_2O wurden die CdTe-Solarzellen zuvor mit einem Methanol/Wasser-Gemisch gereinigt, um Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Die Schichtdicke betrug jeweils ca. $d \approx 50 \text{ nm}$, gefolgt von einem konventionellen Goldkontakt.

Eine Charakterisierung der Zellen mittels IV-Kennlinienmessung ergab vielversprechende Kenndaten. So konnten mit Hilfe des Cu_2S -Rückkontakts nach mehreren sukzessiven Heizschritten Effizienzen von bis zu $\eta = 12 \%$ erreicht werden, was über den Vergleichswerten für den konventionellen Goldkontakt — mit und ohne vorangehenden Ätzschritt — lag. Im Fall des Cu_2O -Rückkontakts konnten ebenfalls bis zu $\eta = 13 \%$ erzielt werden.

Mit Hilfe von Grenzflächenexperimenten wurde zusätzlich die Bandanpassung an den jeweiligen Grenzflächen untersucht. Dabei war die Evaluation der Rumpfniveaubindungsenergien an der CdTe/ Cu_2S -Grenzfläche vornehmlich durch eine ausgeprägte Grenzflächenreaktion bestimmt. Die CdTe/ Cu_2O -Grenzfläche zeigte eine vielversprechende Bandanpassung mit ausgeprägter Leitungsband- und geringer Valenzbanddiskontinuität, wodurch eine Devicestruktur nach dem pin-Prinzip ermöglicht werden könnte.

Eine detailliertere Untersuchung der Bandanpassungen an den CdTe/ Cu_2S - und CdTe/ Cu_2O -Grenzflächen sowie weitere Experimente zur Rückkontaktoptimierung an CdTe-Solarzellen, insbesondere hinsichtlich der Verwendung von Cu_2O als alternativem Kontaktmaterial, sind Gegenstand aktuell laufender Forschungsaktivitäten am Fachgebiet Oberflächenforschung². Eine Veröffentlichung der entsprechenden Ergebnisse ist in Vorbereitung.

² J. Türck, unveröffentlichte Ergebnisse

Literaturverzeichnis

- [1] *Living planet report 2012 - Biodiversität, Biokapazität und neue Wege.* WWF, 2012.
- [2] C. Wadia, P. A. Alivisatos, and D. M. Kammen. Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment. *Environmental Science & Technology*, 43(6):2072–7, 2009.
- [3] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, and C. Ronning. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *physica status solidi (b)*, 249(8):1487–1509, 2012.
- [4] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nature Materials*, 10(6):456–461, 2011.
- [5] R. B. Hall, R. W. Birkmire, J. E. Phillips, and J. D. Meakin. Thin film polycrystalline $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ solar cells of 10% efficiency. *Applied Physics Letters*, 38(11):925–926, 1981.
- [6] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [7] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [8] H. Schaumburg. *Halbleiter*. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [9] W. Bludau. *Halbleiter-Optoelektronik*. Hanser, München, 1995.
- [10] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*. Springer, Berlin, 1st edition, 1996.
- [11] D. Kraft. *Präparation und Charakterisierung von Dünnschichtmaterialsystemen für die Rückkontaktbildung bei polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2004.

-
- [12] F. Braun. Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle. *Annalen der Physik und Chemie*, 153:556–563, 1874.
- [13] W. Schottky. Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik*, 113(5-6):367–414, 1939.
- [14] R. L. Anderson. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions. *Solid-State Electronics*, 5:341–351, 1962.
- [15] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1993.
- [16] M. Schlüter. Chemical trends in metal-semiconductor barrier heights. *Physical Review B*, 17(12):5044–5047, 1978.
- [17] H. Hasegawa. Fermi level pinning and Schottky barrier height control at metal-semiconductor interfaces of InP and related materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38:1098–1102, 1999.
- [18] J. Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Physical Review*, 71(10):717–726, 1947.
- [19] V. Heine. Theory of Surface States. *Physical Review*, 138(6A):A1689–A1696, 1965.
- [20] A. M. Cowley and S. M. Sze. Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. *Journal of Applied Physics*, 36(10):3212, 1965.
- [21] P. Würfel. *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [22] W. Shockley and W. T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review*, 87(5):835–842, 1952.
- [23] R. N. Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Physical Review*, 87:387, 1952.
- [24] R. Scheer and H.-W. Schock. *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
- [25] W. Jaegermann, A. Klein, and T. Mayer. Interface Engineering of Inorganic Thin-Film Solar Cells - Materials-Science Challenges for Advanced Physical Concepts. *Advanced Materials*, 21(42):4196–4206, 2009.

-
- [26] IEC EN 60904-3:1993. Photovoltaische Einrichtungen - Teil 3: Messgrundsätze für terrestrische photovoltaische (PV) Einrichtungen mit Angaben über die spektrale Strahlungsverteilung, 1993.
- [27] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510, 1961.
- [28] T. Tiedje and E. Yablonovitch. Limiting efficiency of silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electronic Devices*, ED-31(5):711–716, 1984.
- [29] K. S. Sree Harsha. *Principles of physical vapor deposition of thin films*. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [30] K. Seshan. *Handbook Of Thin-Film Deposition Processes And Techniques*. William Andrew Publishing, Norwich, 2nd edition, 2002.
- [31] M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, San Diego, 1992.
- [32] C. H. Shon, J. K. Lee, H. J. Lee, Y. Yang, and T. H. Chung. Velocity Distributions in Magnetron Sputter. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26(6):1635–1644, 1998.
- [33] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag, Heidelberg, 5th edition, 2010.
- [34] R. A. Haefer. *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [35] I. L. Maissel and R. Glang. *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.
- [36] K. Pinardi, U. Jain, S. C. Jain, H. E. Maes, R. Van Overstraeten, and M. Willander. Critical thickness and strain relaxation in lattice mismatched II–VI semiconductor layers. *Journal of Applied Physics*, 83(9):4724, 1998.
- [37] C. Hadj Belgacem and M. Fnaiech. Exact Analytical Solution for the Critical Layer Thickness of a Lattice-Mismatched Heteroepitaxial Layer. *Journal of Electronic Materials*, 39(10):2248–2250, June 2010.
- [38] H.-W. Schock. *Analyse und Optimierung des Aufdampfvorgangs zur Herstellung halbleitender Dünnschichten aus II-VI-Verbindungen für Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1986.

-
- [39] K. Ellmer. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(4):R17–R32, February 2000.
- [40] D. Depla and S. Mahieu. *Reactive Sputter Deposition*, volume 109 of *Springer Series in Materials Science*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [41] S. Berg and T. Nyberg. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, 476(2):215–230, 2005.
- [42] M. Konuma. *Film Deposition by Plasma Techniques*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [43] O. Madelung. *Semiconductor: Data Handbook*. Springer-Verlag, Berlin, 3rd edition, 2004.
- [44] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2008.
- [45] C. Klingshirn. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem*, 8(6):782–803, 2007.
- [46] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [47] B. Siepchen. *Modelluntersuchungen an Heterogrenzflächen von II-VI-Halbleitern*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [48] S. Martinuzzi. Trends and problems in CdS/Cu_xS thin film solar cells: A review. *Solar Cells*, 5(3):243–268, 1982.
- [49] H. T. Jr. Evans. The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 320:299–320, 1979.
- [50] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin. The Cu-S (copper-sulfur) system. *Journal of Phase Equilibria*, 4(3):254–271, 1983.
- [51] M. E. Wieser and M. Berglund. Atomic weights of the elements 2007 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 81(11):2131–2156, 2009.
- [52] Q. Xu, B. Huang, Y. Zhao, Y. Yan, R. Noufi, and S.-H. Wei. Crystal and electronic structures of Cu_xS solar cell absorbers. *Applied Physics Letters*, 100(6):061906, 2012.

-
- [53] S. C. Riha, S. Jin, S. V. Baryshev, E. Thimsen, G. P. Wiederrecht, and A. B. F. Martinson. Stabilizing Cu_2S for photovoltaics one atomic layer at a time. *ACS applied materials & interfaces*, 5(20):10302–9, 2013.
- [54] K. W. Böer. The $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ Solar Cell I. Minority Carrier Generation and Transport in the Cu_2S Emitter. *physica status solidi (a)*, 40:355–384, 1977.
- [55] J. I. B. Wilson and J. Woods. Photovoltaic properties of single-crystal $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$ cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5:1700–1711, 1972.
- [56] R. Blachnik and A. Müller. The formation of Cu_2S from the elements: I. Copper used in form of powders. *Thermochimica Acta*, 361:31–52, 2000.
- [57] R. B. Hall and J. D. Meakin. The design and fabrication of high efficiency thin film $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ solar cells. *Thin Solid Films*, 63(1):203–211, 1979.
- [58] F. A. Shirland. The history, design, fabrication and performance of CdS thin film solar cells. *Advanced Energy Conversion*, 6(4):201–202, 1966.
- [59] J. D. Meakin. The status of $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ solar cell development. *International Electron Devices Meeting*, 24:235–238, 1978.
- [60] A. Goldenblum, G. Popovici, E. Elena, and A. Oprea. All-evaporation-processed $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ solar cells with improved characteristics. *Thin solid films*, 141:215–221, 1986.
- [61] M. N. Islam and M. A. Haque. Thin film $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ heterojunction solar cell fabricated by co-evaporation of copper and sulphur. *Thin Solid Films*, 94(1):15–22, 1982.
- [62] E. Vanhoecke, M. Burgelman, and L. Anaf. Reactive Sputtering of Large-Area $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ Solar Cells. *Thin Solid Films*, 144:223–228, 1986.
- [63] E. Aperathitis, F. J. Bryant, and C. G. Scott. Evaporated copper sulphide layers for all-vacuum evaporated $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ solar cells. *Solar Energy Materials*, 20(1-2):15–28, 1990.
- [64] L. Reijnen, B. Meester, A. Goossens, and J. Schoonman. Atomic Layer Deposition of Cu_xS for Solar Energy Conversion. *Chemical Vapor Deposition*, 9(1):15–20, 2003.
- [65] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, and M. J. Pellin. Atomic layer deposition of Cu_2S for future application in photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 94(12):123107, 2009.

-
- [66] Y. Wu, C. Wadia, W. Ma, B. Sadtler, and A. P. Alivisatos. Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I)Sulfide Nanocrystals. *Nano Letters*, 8(8):2551–2555, 2008.
- [67] A. M. Al-Dhafiri, G. J. Russel, and J Woods. Degradation in CdS-Cu₂S photovoltaic cells. *Semiconductor Science and Technology*, 7(8):1052, 1992.
- [68] M. M. Sayed and L. D. Partain. Reliability of low-cost CdS/Cu₂S solar cells. *Electronics Letters*, 10(9):163–164, 1974.
- [69] L. D. Partain, P S. McLeod, J. A. Duisman, T. M. Peterson, D. E. Sawyer, and C. S. Dean. Degradation of a Cu_xS/CdS solar cell in hot, moist air and recovery in hydrogen and air. *Journal of Applied Physics*, 54(11):6708, 1983.
- [70] H. J. Mathieu and H. Rickert. Electrochemical and thermodynamic studies on the system Copper-Sulfur at temperatures T: 15-90°C. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 79(5-6):315, 1972.
- [71] J. Besson, T. Nguyen Duy, A. Gauthier, W. Palz, C. Martin, and J. Vedel. Evaluation of CdS solar cells as future contender for large scale electricity production. *11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 468–475, 1975.
- [72] H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger. Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu₂O and related materials. *Physical Review B*, 76(4):045209, 2007.
- [73] L. Tertian, D. Hokim, and J. P. Rivière. Transformations in thin foils of cuprous oxide as observed in an electron microscope. *Journal de Physique, France*, 39(10):1135–1139, 1978.
- [74] J. B. Grun, M. Sieskind, and S. Nikitine. Etude spectrophotometrique des spectres continus de Cu₂O a diverses temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19:189–197, 1961.
- [75] J. P. Neumann, T. Zhong, and Y. A. Chang. The Cu-O (Copper-Oxygen) system. *Journal of Phase Equilibria*, 5(2):136–140, 1984.
- [76] B. P. Rai. Cu₂O solar cells: A review. *Solar Cells*, 25(3):265–272, 1988.
- [77] L. O. Grondahl. The copper-cuprous-oxide rectifier and photoelectric cell. *Reviews of Modern Physics*, 5:141–168, 1933.

-
- [78] L. O. Grondahl. Theories of a new solid junction rectifier. *Science*, LXIV(1656):306–308, 1926.
- [79] W. Y. Ching, Y. N. Xu, and K. W. Wong. Ground-state and optical properties of Cu_2O and CuO crystals. *Physical Review B*, 40(11):7684–7695, 1989.
- [80] M. Matsumura, W. Septina, S. Ikeda, M. A. Khan, T. Hirai, T. Harada, and L. M. Peter. Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications. *Electrochimica Acta*, 56(13):4882–4888, 2011.
- [81] D. Tahir and S. Tougaard. Electronic and optical properties of Cu , CuO and Cu_2O studied by electron spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(17):175002, 2012.
- [82] F. A. Kröger and H. J. Vink. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Physics*, 3:307–435, 1956.
- [83] S. Cheng Siah, Y. Seog Lee, Y. Segal, and T. Buonassisi. Low contact resistivity of metals on nitrogen-doped cuprous oxide (Cu_2O) thin-films. *Journal of Applied Physics*, 112(8):084508, 2012.
- [84] S. H. Lee. The Characteristics of Cu_2O Thin Films Deposited Using RF-Magnetron Sputtering Method with Nitrogen-Ambient. *ETRI Journal*, 35(6):1156–1159, 2013.
- [85] J. Deuermeier, J. Gassmann, J. Brötz, and A. Klein. Reactive magnetron sputtering of Cu_2O : Dependence on oxygen pressure and interface formation with indium tin oxide. *Journal of Applied Physics*, 109(11):113704, 2011.
- [86] A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, and P. Lu. Controlled growth and characteristics of single-phase Cu_2O and CuO films by pulsed laser deposition. *Vacuum*, 83(6):927–930, 2009.
- [87] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, and J. Nomoto. High-Efficiency Oxide Solar Cells with $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ Heterojunction Fabricated on Thermally Oxidized Cu_2O Sheets. *Applied Physics Express*, 4(6), 2011.
- [88] T. Minami, Y. Nishi, and T. Miyata. High-Efficiency Cu_2O -Based Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Ga_2O_3 Thin Film as N-Type Layer. *Applied Physics Express*, 6(4):044101, 2013.
- [89] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, and S. Abe. Photovoltaic Properties in Al-doped $\text{ZnO}/\text{non-doped Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}$ Heterojunction Solar Cells. *ECS Transactions*, 50(51):59–68, 2013.

-
- [90] S. S. Jeong, A. Mittiga, E. Salza, A. Masci, and S. Passerini. Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. *Electrochimica Acta*, 53(5):2226–2231, 2008.
- [91] H. Tanaka, T. Shimakawa, T. Miyata, H. Sato, and T. Minami. Electrical and optical properties of TCO-Cu₂O heterojunction devices. *Thin Solid Films*, 469-470:80–85, 2004.
- [92] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi. Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate. *Applied Physics Letters*, 88(16):163502, 2006.
- [93] K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G. K. Paul, and T. Sakurai. Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells. *Solar Energy*, 80(6):715–722, 2006.
- [94] M. Izaki, T. Shinagawa, K.-T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba, and A. Tasaka. Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(11):3326–3329, 2007.
- [95] Z. Duan, A. Du Pasquier, Y. Lu, Y. Xu, and E. Garfunkel. Effects of Mg composition on open circuit voltage of Cu₂O-Mg_xZn_{1-x}O heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96:292–297, 2012.
- [96] Y. Nishi, T. Miyata, and T. Minami. The impact of heterojunction formation temperature on obtainable conversion efficiency in n-ZnO/p-Cu₂O solar cells. *Thin Solid Films*, 528:72–76, 2013.
- [97] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids I & II*. Topics in Applied Physics, Vol. 26. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [98] F. Reinert and S. Hüfner. Photoemission spectroscopy - from early days to recent applications. *New Journal of Physics*, 7:97–97, 2005.
- [99] D. Briggs and M. P. Seah. *Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [100] G. Ertl and J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [101] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905.

-
- [102] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 1:2–11, 1979.
- [103] C. D. Wagner. Auger lines in x-ray photoelectron spectrometry. *Analytical Chemistry*, 44(6):967–973, 1972.
- [104] S. W. Gaarenstroom and N. Winograd. Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. *The Journal of Chemical Physics*, 67(8):3500, 1977.
- [105] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, 1995.
- [106] K. S. Kim. Charge transfer transition accompanying x-ray photoionization in transition-metal compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related*, 3:217–226, 1974.
- [107] P. E. Larson. X-ray induced photoelectron and auger spectra of Cu, CuO, Cu₂O, and Cu₂S thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related*, 4:213–218, 1974.
- [108] K. Harrison and L. B. Hazell. The determination of uncertainties in quantitative XPS/AES and its impact on data acquisition strategy. *Surface and Interface Analysis*, 18:368–376, 1992.
- [109] D. A. Shirley. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5(12):4709–4714, 1972.
- [110] J. R. Waldrop, R. W. Grant, S. P. Kowalczyk, and E. A. Kraut. Measurement of semiconductor heterojunction band discontinuities by x-ray photoemission spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 3(3):835, 1985.
- [111] A. Klein. Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule. *Thin Solid Films*, 520(10):3721–3728, 2012.
- [112] W. Göpel and C. Ziegler. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. Teubner, Stuttgart, 1994.

-
- [113] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*, volume 45 of *Springer Series in Optical Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd edition, 1998.
- [114] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [115] A. Stadler. *Analysen für Chalkogenid-Dünnschicht-Solarzellen*. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 1st edition, 2010.
- [116] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, Hoboken, 3rd edition, 2006.
- [117] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer-Verlag, Heidelberg, 7th edition, 2009.
- [118] L. J. van der Pauw. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape. *Philips Technical Review*, 20(8):220–224, 1958.
- [119] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [120] T. H. Gfroerer. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pages 9209–9231, 2000.
- [121] A. Decker. *Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [122] A. Decker. *Quanteneffizienz-Messungen an Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008.
- [123] IEC EN 60904-8:1998. Photovoltaische Einrichtungen - Teil 8: Messung der spektralen Empfindlichkeit einer photovoltaischen (PV)-Einrichtung, 1998.
- [124] Cree Inc. *XLAMP XM-L LEDS, Product family data sheet*. 2013.
- [125] P. Nollet, M. Köntges, M. Burgelman, S. Degrave, and R. Reineke-Koch. Indications for presence and importance of interface states in CdTe/CdS solar cells. *Thin Solid Films*, 431-432(03):414–420, 2003.
- [126] J. Schaffner. *Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen bei reduzierten Abscheidetemperaturen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012.

-
- [127] B. Späth. *Rückkontaktbildung von CdTe-Solarzellen : Mechanismen und elektronische Eigenschaften*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [128] J. Türck. *Präparation und Charakterisierung von gradierten Pufferschichten für CdTe-Solarzellen*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [129] V. S. Salapatas. *Thermodynamic properties of SnS (g) and determination of Sn activities in iron-tin-carbon-sulfur alloys*. Ph.D.-Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1966.
- [130] A. Schneikart, H.-J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann. Efficiency limitations of thermally evaporated thin-film SnS solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(30):305109, 2013.
- [131] Y. Gassenbauer. *Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indium-Oxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [132] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein, and W. Jaegermann. Interface properties and band alignment of Cu₂S/CdS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 431-432:477–482, 2003.
- [133] J. Deuermeier. *Charakterisierung reaktiv kathodenzerstäubter Kupferoxid-Schichten und deren Grenzfläche zu Zinn-dotiertem Indiumoxid*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [134] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*, 87(12):122102, 2005.
- [135] G. Liu, T. Schulmeyer, A. Thissen, A. Klein, and W. Jaegermann. In situ preparation and interface characterization of TiO₂/Cu₂S heterointerface. *Applied Physics Letters*, 82(14):2269–2271, 2003.
- [136] V. Krylova, M. Andrulevi Ius, and M. Andrulevičius. Optical, XPS and XRD Studies of Semiconducting Copper Sulfide Layers on a Polyamide Film. *International Journal of Photoenergy*, 2009:1–8, 2009.
- [137] S. Poulston and P. M. Parlett. Surface oxidation and reduction of CuO and Cu₂O studied using XPS and XAES. *Surface and Interface Analysis*, 24:811–820, 1996.

-
- [138] R. W. Potter and H. T. Evans. Definitive x-ray powder data for covellite, anilite, djurleite, and chalcocite. *Journal of research of the US Geological Survey*, 4:205, 1976.
- [139] K. Zhang, I. V. Alexandrov, R. Z. Valiev, and K. Lu. Structural characterization of nanocrystalline copper by means of x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 80(10):5617, 1996.
- [140] J. A. Gardner, D. K. Gaskill, and M. Hirscher. Phase transformation study of Cu_2S . *Hyperfine Interactions*, 15/16:849–852, 1983.
- [141] Y. B. He, A. Polity, I. Österreicher, F. Pfisterer, R. Gregor, B. K. Meyer, and M. Hardt. Hall effect and surface characterization of Cu_2S and CuS films deposited by RF reactive sputtering. *Physica B: Condensed Matter*, 310:1069–1073, 2001.
- [142] E. VanHoecke and M. Burgelman. Reactive sputtering of thin Cu_2S films for application in solar cells. *Thin Solid Films*, 112:97–106, 1984.
- [143] J. Y. Leong and J. H. Yee. Hall effect in reactively sputtered Cu_2S . *Applied Physics Letters*, 35(8):601, 1979.
- [144] L. Eisenmann. Elektrisches und optisches Verhalten der Kupfersulfide. *Annalen der Physik*, 445(3):129–152, 1952.
- [145] R. Marshall and S. S. Mitra. Optical Properties of Cuprous Sulfide. *Journal of Applied Physics*, 36(12):3882, 1965.
- [146] V. Klimov, P. Haring Bolivar, H. Kurz, V. Karavanskii, V. Krasovskii, and Yu. Korkishko. Linear and nonlinear transmission of Cu_xS quantum dots. *Applied Physics Letters*, 67(5):653, 1995.
- [147] A. C. Rastogi and S. Salkalachen. Optical absorption behaviour of evaporated Cu_xS thin films. *Thin Solid Films*, 97:191–199, 1982.
- [148] P. S. McLeod, L. D. Partain, D. E. Sawyer, and T. M. Peterson. Photoconductivity of sputtered Cu_xS films. *Applied Physics Letters*, 45(4):472, 1984.
- [149] S. Couve, L. Gouskov, L. Szepessy, J. Vedel, and E. Castel. Resistivity and optical transmission of Cu_xS layers as a function of composition. *Thin Solid Films*, 15:223–231, 1973.

-
- [150] A. Rothwarf and H. Windawi. The controlling influence of the Cu_2S optical absorption coefficient on the short-circuit currents of $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ solar cells. *IEEE Transactions on Electronic Devices*, 1:64–69, 1981.
- [151] M. Ramya and S. Ganesan. Study of thickness dependent characteristics of Cu_2S thin film for various applications. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 8(2):34–40, 2011.
- [152] G. B. Abdullaev. Investigation of the electric properties of Cu_2S single crystals. *physica status solidi (b)*, 26:65–68, 1968.
- [153] Y. He, W. Kriegseis, J. Bläsing, A. Polity, T. Krämer, D. Hasselkamp, B. K. Meyer, M. Hardt, and A. Krost. (001)-Textured Cu_2S Thin Films Deposited by RF Reactive Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(Part 1, No. 7A):4630–4634, 2002.
- [154] J. Werner, K. Taretto, and U. Rau. Grain Boundary Recombination in Thin-Film Silicon Solar Cells. *Solid State Phenomena*, 80-81:299–304, 2001.
- [155] H. Sträter, R. Brüggemann, S. Siol, A. Klein, W. Jaegermann, and G. H. Bauer. Spectral Calibrated and Confocal Photoluminescence of Cu_2S Thin-Film Absorber. *MRS Proceedings*, 1538:191–196, 2013.
- [156] H. Sträter, R. Brüggemann, S. Siol, A. Klein, W. Jaegermann, and G. H. Bauer. Detailed photoluminescence studies of thin film Cu_2S for determination of quasi-Fermi level splitting and defect levels. *Journal of Applied Physics*, 114(23):233506, 2013.
- [157] M. Burgelman and H. J. Pauwels. Theoretical advantages of $pn+$ -type Cu_2S - ZnO solar cell. *Electronics Letters*, 17(6):224–226, 1981.
- [158] G. Müller and R. Helbig. Über den Einbau von Kupfer in ZnO -Einkristallen. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32:1971–1977, 1971.
- [159] G. A. Sullivan. Diffusion and solubility of Cu in CdS single crystals. *Physical Review*, 184(3):796–805, 1969.
- [160] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Bätzner, F.-J. Haug, M. Kälin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari. Development of thin-film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ and CdTe solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(23):93–111, 2004.

-
- [161] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein, and W. Jaegermann. Band energy diagram of CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 403-404:252–257, 2002.
- [162] K. Rajeshwar, N. R. De Tacconi, and C. R. Chenthamarakshan. Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance. *Chemistry of Materials*, 13(9):2765–2782, 2001.
- [163] V. Srikant and D. R. Clarke. On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83(10):5447, 1998.
- [164] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, and T. O. Mason. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials*, 3(11):4892–4914, 2010.
- [165] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. Van Elp, and H. Eskes. Electronic structure of Cu₂O and CuO. *Physical Review B*, 38(16):322–330, 1988.
- [166] A. Jablonski and C. J. Powell. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 1st edition, 2010.
- [167] A. K. Niessen, F. R. De Boer, and R. Boom. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II. *CALPHAD*, 7(1):51–70, 1983.
- [168] H. Matsumoto, N. Nakayama, and S. Ikegami. Preparation and Photovoltaic Properties of Screen Printed CdS/Cu_xS Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 19(1):129–134, 1980.
- [169] S. Martinuzzi, O. Mallem, and T. Cabot. Dark currents in Cu₂S–CdS single crystal heterojunctions. Consequences for photocells. *physica status solidi (a)*, 36(1):227–234, 1976.
- [170] B. Selle, W. Ludwig, and R. Mach. Photovoltaic Response of Cu₂S–CdS p-n Heterojunctions. *physica status solidi (b)*, 149:149–152, 1967.
- [171] B. E. McCandless and J. R. Sites. Cadmium Telluride Solar Cells. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, chapter 14, pages 618–662. John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [172] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degreve. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:527–532, 2000.

-
- [173] V. Krishnakumar, A. Barati, H.-J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann. A possible way to reduce absorber layer thickness in thin film CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 535:233–236, 2013.
- [174] A. N. Pargellis. Evaporating and sputtering: Substrate heating dependence on deposition rate. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 7(1):27–30, 1989.
- [175] B. G. Caswell, G. J. Russell, and J. Woods. Photoconductive effects in CdS-Cu₂S photovoltaic cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 8(15):1889–1900, 1975.
- [176] L. Soriano, M. Leon, F. Arjona, and E. Garcia Camarero. On the photoconductivity of copper sulphide polycrystalline thin films. *Solar energy materials*, 12:149–155, 1985.
- [177] J. J. B. Prasad, D. K. Rao, and J. Sobhanadri. Studies on n-CdTe/p-CuInSe₂ heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 59(8):2866, 1986.
- [178] Donald M. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Inc., Amsterdam, 2nd edition, 2010.
- [179] K. Kim, L. Larina, J. H. Yun, K. H. Yoon, H. S. Kwon, and B. T. Ahn. Cd-free CIGS solar cells with buffer layer based on the In₂S₃ derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 15(23):9239–44, June 2013.
- [180] T. Eisenbarth, R. Caballero, M. Nichterwitz, C. A. Kaufmann, H.-W. Schock, and Th. Unold. Characterization of metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells by capacitance and current-voltage spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 110(9):094506, 2011.
- [181] M. Gostein and L. Dunn. Light soaking effects on photovoltaic modules: Overview and literature review. In *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 003126–003131. IEEE, 2011.
- [182] C.-H. Chung, B. Bob, T.-B. Song, and Y. Yang. Current–voltage characteristics of fully solution processed high performance CuIn(S,Se)₂ solar cells: Crossover and red kink. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120:642–646, 2014.
- [183] A. O. Pudov, J. R. Sites, M. A. Contreras, T. Nakada, and H.-W. Schock. CIGS J–V distortion in the absence of blue photons. *Thin Solid Films*, 480-481:273–278, June 2005.

-
- [184] J. Poortmans and V. Arkhipov. *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- [185] C. S. Solanki. *Solar Photovoltaics: Fundamentals, Technologies and Applications*. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2nd edition, 2011.
- [186] V. S. Reddy, K. Das, A. Dhar, and S. K. Ray. The effect of substrate temperature on the properties of ITO thin films for OLED applications. *Semiconductor Science and Technology*, 21(12):1747–1752, 2006.
- [187] J. H. Park, J. M. Shin, S. Cha, J. W. Park, S. Jeong, H. K. Pak, and C. Cho. Deposition-Temperature Effects on AZO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering and Their Physical Properties. *Journal of the Korean Physical Society*, 49:584–588, 2006.
- [188] P. O. Grabitz, U. Rau, and J. H. Werner. Modeling of spatially inhomogeneous solar cells by a multi-diode approach. *physica status solidi (a)*, 202(15):2920–2927, 2005.
- [189] R.-S. Liu, L. Zhang, X. Sun, H. Liu, and J. Zhang. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2012.
- [190] G. A. Armantrout, D. E. Miller, K. E. Vindelov, and T. G. Brown. Formation of thin Cu_2S (chalcocite) films using reactive sputtering techniques. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(2):212–215, 1979.
- [191] F. Herklotz, E. V. Lavrov, and J. Weber. On diffusion of Cu in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, 404(23-24):4807–4809, 2009.
- [192] Yun Seog Lee, Mark T. Winkler, Sin Cheng Siah, Riley Brandt, and Tonio Buonassisi. Hall mobility of cuprous oxide thin films deposited by reactive direct-current magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 98(19):192115, 2011.
- [193] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu_2O , CuO , and Cu_4O_3 . *Physical Review B*, 87(115111):1–5, 2013.
- [194] R. G. Egdell, T. J. Walker, and G. Beamson. The screening response of a dilute electron gas in core level photoemission from Sb-doped SnO_2 . *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 128:59–66, 2003.
- [195] W. F. Egelhoff. Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids. *Surface Science Reports*, 6(6-8):253–415, 1987.

-
- [196] K. Jacobi. Final-state screening in photoemission from adsorbed xenon layers. *Physical Review B*, 38(9):6291–6294, 1988.
- [197] B. Kramm, A. Laufer, D. Reppin, A. Kronenberger, P. Hering, A. Polity, and B. K. Meyer. The band alignment of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GaN}$ heterostructures. *Applied Physics Letters*, 100(9):094102, 2012.
- [198] A. Klein, F. Säuberlich, B. Späth, T. Schulmeyer, and D. Kraft. Non-stoichiometry and electronic properties of interfaces. *Journal of Materials Science*, 42(6):1890–1900, 2007.
- [199] T. J. M. Bayer, A. Wachau, A. Fuchs, J. Deuermeier, and A. Klein. Al_2O_3 onto Sn-Doped In_2O_3 : Absence of Self-Limited Adsorption during Initial Growth by Oxygen Diffusion from the Substrate and Band Offset Modification by Fermi Level Pinning in Al_2O_3 . *Chemistry of Materials*, 24:4503–4510, 2012.
- [200] M. Yang, L. Zhu, Y. Li, L. Cao, and Y. Guo. Asymmetric interface band alignments of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ and $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunctions. *Journal of Alloys and Compounds*, 578:143–147, 2013.
- [201] A. Klein. Transparent Conducting Oxides: Electronic Structure-Property Relationship from Photoelectron Spectroscopy with in situ Sample Preparation. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(2):331–345, 2013.
- [202] M. Ichimura and Y. Song. Band Alignment at the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ Heterojunction. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(5):051002, May 2011.
- [203] A. Zur, T. C. McGill, and D. L. Smith. Fermi-level position at a semiconductor-metal interface. *Physical Review B*, 28(4):2060–2067, 1983.
- [204] L. C. Olsen, R. C. Bohara, and M. W. Urie. Explanation for low-efficiency Cu_2O Schottky-barrier solar cells. *Applied Physics Letters*, 34(1):47, 1979.
- [205] J. A. Assimos and D. Trivich. Photovoltaic properties and barrier heights of single-crystal and polycrystalline Cu_2O -Cu contacts. *Journal of Applied Physics*, 44(4):1687, 1973.
- [206] P. Agoston, K. Albe, R. M. Nieminen, and M. J. Puska. Intrinsic n-Type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO . *Physical Review Letters*, 103(245501):1–4, 2009.

-
- [207] K. Ozawa, Y. Oba, and K. Edamoto. Formation and characterization of the Cu_2O overlayer on Zn-terminated $\text{ZnO}(0001)$. *Surface Science*, 603(13):2163–2170, 2009.
- [208] C. M. McShane and K.-S. Choi. Junction studies on electrochemically fabricated p-n Cu_2O homojunction solar cells for efficiency enhancement. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 14:6112–6118, 2012.
- [209] H. K. Kim, I.-H. Yu, J. H. Lee, T. J. Park, and C. S. Hwang. Controlling work function and damaging effects of sputtered RuO_2 gate electrodes by changing oxygen gas ratio during sputtering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(4):1327–1332, 2013.
- [210] R. G. Vadimsky. Ru and RuO_2 as Electrical Contact Materials: Preparation and Environmental Interactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(11):2017, 1979.
- [211] P. Nollet, M. Burgelman, and S. Degraeve. The back contact influence on characteristics of CdTe/CdS solar cells. *Thin solid films*, 362:293–297, 2000.
- [212] M. P. Seah, I. S. Gilmore, and S. J. Spencer. XPS: Binding energy calibration of electron spectrometers 4-assessment of effects for different x-ray sources, analyser resolutions, angles of emission and overall uncertainties. *Surface and Interface Analysis*, 26:617–641, 1998.
- [213] G. Deroubaix and P. Marcus. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides. *Surface and Interface Analysis*, 18:39–46, 1992.
- [214] M. H. B. Stiddard. An electroanalytical study of chemiplated thin films of copper sulphide. *Journal of Materials Science*, 22:1347–1351, 1987.
- [215] J. E. Gebhardt, J. J. McCarron, P. E. Richardson, and A. N. Buckley. The effect of cathodic treatment on the anodic polarization of copper sulfides. *Hydrometallurgy*, 17:27–38, 1986.
- [216] D. L. Perry and J. A. Taylor. X-ray photoelectron and Auger spectroscopic studies of Cu_2S and CuS . *Journal of Materials Science Letters*, 5:384–386, 1986.
- [217] N. S. McIntyre and M. G. Cook. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. *Analytical Chemistry*, 47(13):2208–2213, 1975.

-
- [218] A. Losev, K. Rostov, and G. Tyuliev. Electron beam induced reduction of CuO in the presence of a surface carbonaceous layer: an XPS/HREELS study. *Surface Science*, 213:564–579, 1989.



Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

ALD	Atomlagenabscheidung (engl. atomic layer deposition)
AP	Augerparameter
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al)
CIGS	Cu(In,Ga)(S,Se)_2
CIS	CuInSe_2
CNL	Ladungsneutralitätsniveau (engl. charge neutrality level)
DAISY-MAT	DArmstädter Integetriertes SYstem für MATerialforschung
DAISY-SOL	DArmstädter Integetriertes SYstem für SOLarzellenforschung
ED	Elektrodeposition
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EQE	Externe Quantenausbeute (engl. external quantum efficiency)
FWHM	Halbwertsbreite
ITO	Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide)
LBM	Leitungsbandminimum
MIGS	Metallinduzierte Grenzflächenzustände (engl. metal induced gap states)
MS	Magnetron Kathodenzerstäubung (engl. magnetron sputtering)
PES	Photoelektronenspektroskopie
PL	Photolumineszenz
PLD	Gepulste Laserdeposition (engl. pulsed laser deposition)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapor deposition)
QFN	Quasi-Ferminiveaus
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RLZ	Raumladungszone
RN	Rumpfniveau
RT	Raumtemperatur
SQL	Shockley-Queisser-Limit
TCO	Transparente leitfähige Oxide (engl. transparent conductive oxides)
TO	Thermische Oxidation
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
VBM	Valenzbandmaximum
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Symbole

α	Absorptionskoeffizient
α	Wärmeausdehnung
χ	Elektronenaffinität
δ	Grenzflächendipol
η	Wirkungsgrad
λ	Mittlere freie Weglänge
λ	Wellenlänge
μ	Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus
μ	Mobilität
Φ	Austrittsarbeit
$\Phi_B(n, p)$	Schottky-Barrierenhöhe
σ	Spezifische Leitfähigkeit
d	Schichtdicke
E_B	Bindungsenergie relativ zum Ferminiveau
E_{CNL}	Energie des Ladungsneutralitätsniveaus
E_F	Ferminiveau
E_g	Bandlücke
E_{kin}	kinetische Energie
E_{LBM}	Energie des Leitungsbandminimums relativ zum Ferminiveau
E_{VBM}	Energie des Valenzbandmaximum relativ zum Ferminiveau
E_{ph}	Photonenenergie
ΔE_{LB}	Leitungsbanddiskontinuität
ΔE_{VB}	Valenzbanddiskontinuität
$eV_D(n, p)$	Bandverbiegung
FF	Füllfaktor
I	Ionisationspotential
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte
L	Diffusionslänge
n	Ladungsträgerkonzentration
N_D	Dotierkonzentration
p	Druck
R	Depositionsrate
R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand
t	Ladungsträgerlebensdauer
t_{Dep}	Abscheidedauer
t_{Heizen}	Heizdauer
\dot{T}	Aufheiz- / Abkühlrate
T_{Sub}	Substrattemperatur
T_{Sub}^*	Heiztemperatur
T_{Quelle}	Tiegeltemperatur
V_{OC}	Offene Klemmspannung
W	Breite der Raumladungszone
Y_{PL}	Photonenfluss

A Anhang

A.1 Referenzdaten

A.1.1 PES-Literaturwerte

Literaturangaben zu Bindungsenergien

Tabelle A.1.: Bindungsenergien der charakteristischen Photoemissionslinien ausgewählter Kupferverbindungen

	Cu 2p _{3/2} /eV	Cu LMM/eV	S 2p _{3/2} /eV	O 1s/eV	Referenzen
Cu	932,6-932,7	567,93-568,2	-	-	[136, 137, 212, 213]
Cu₂S	932,4-932,9	569,2-569,9	161,6-162,4	-	[213, 214]
CuS	931,9-932,4	568,2-568,7	161,8-162,5	-	[215, 216]
Cu₂O	932,4-932,6	570,1	-	530,2-530,5	[137, 213, 217]
					[165, 218]
CuO	933,6-933,8	568,8	-	529,6	[137, 213, 217]

Verwendete Empfindlichkeitsfaktoren

Tabelle A.2.: Atomare Empfindlichkeitsfaktoren (engl. atomic sensitivity factor, ASF) ausgewählter Emissionslinien bei einem Emissionswinkel von 90° und unter Verwendung von Al-K α -Strahlung, aus [105].

Element	Emissionslinie	ASF
Cu	2 p	4,798
Cu	2 p _{3/2}	3,198
Cu	2 p _{1/2}	1,571
Zn	2 p _{3/2}	3,354
Cd	3 d _{5/2}	3,444
S	2 p	0,570
O	1 s	0,711

A.1.2 Thermodynamische Eigenschaften ausgewählter Verbindungen

In Tabelle A.3 sind die thermodynamische Eigenschaften einiger für diese Arbeit relevanten Verbindungen aufgeführt. Hierbei entspricht $\Delta_f H^0$ der Standardbildungsenthalpie bei 298,15 K in kJ/mol, $\Delta_f G^0$ der molaren Gibbs-Energie bei 298,15 K in kJ/mol, S^0 der molaren Standardentropie bei 298,15 K in kJ/mol K sowie C_p der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck und 298,15 K in kJ/mol K. Insbesondere bei der Diskussion von Grenzflächenreaktionen kann die Betrachtung der jeweiligen Bildungsenthalpien von Interesse sein.

Tabelle A.3.: *Thermodynamische Eigenschaften einiger ausgewählter Verbindungen (aus [46]).*

Summenformel	Name	$\frac{\Delta_f H^0}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_f G^0}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{S^0}{\text{J/molK}}$	$\frac{C_p}{\text{J/molK}}$
CuO	Kupfer(II)Oxid	-157,3	-129,7	42,6	42,3
Cu ₂ O	Kupfer(I)Oxid	-168,6	-146,0	93,1	63,6
CuS	Kupfer(II)Sulfid	-53,1	-53,6	66,5	47,8
Cu ₂ S	Kupfer(I)Sulfid	-79,5	-86,2	120,9	76,3
CdS	Cadmiumsulfid	-161,9	-156,5	64,9	
CdTe	Cadmiumtellurid	-92,5	-92,0	100,0	
ZnO	Zinkoxid	-350,5	-320,5	43,7	40,3

A.2 Ergänzende Daten zum Aufbau

Temperaturkalibrierung der PVD-Kammer

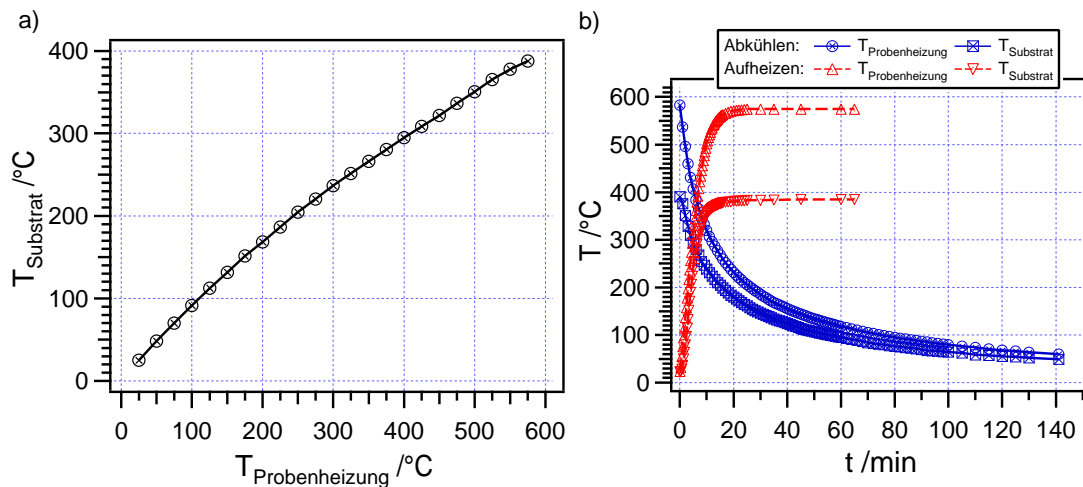


Abbildung A.1.: Temperaturkalibrierung der PVD-Kammer: a) Abhängigkeit der Substrattemperatur T_{Substrat} von der Temperatur der Probenheizung $T_{\text{Probenheizung}}$ b) Darstellung der zeitlichen Temperaturverläufe beim Abkühlen von der Maximaltemperatur sowie beim geregelten Aufheizen auf $T_{\text{Probenheizung}} = 575^\circ\text{C}$

XP-Spektren zu Verunreinigungen in Cu_2S -Proben

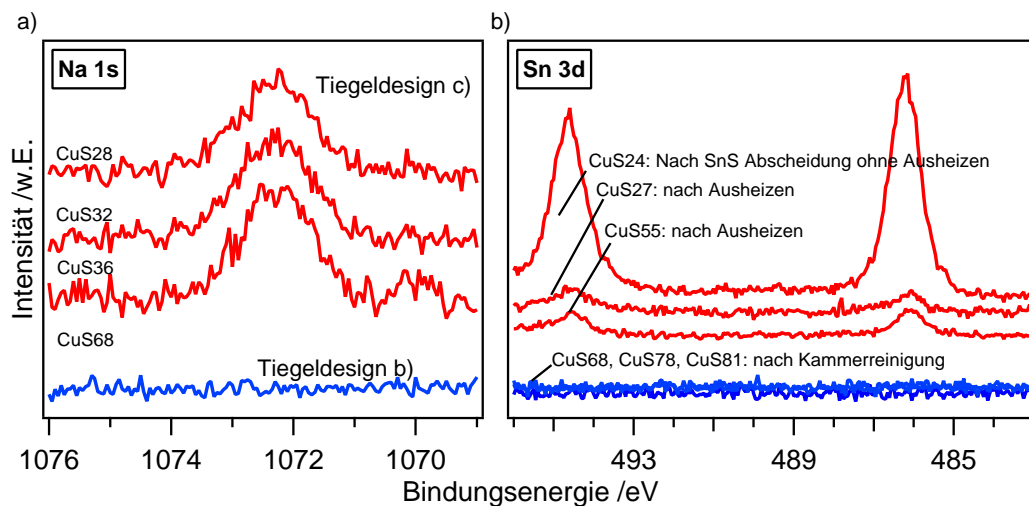


Abbildung A.2.: Detailspektren zu experimentell bedingten Verunreinigungen in Cu_2S -Schichten: a) Na-Kontamination durch Verwendung bestimmter Tiegel. b) Sn-Kontamination durch vorangehende SnS-Abscheidungen.



Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

PVD of copper sulfide (Cu_2S) for PIN-structured solar cells

Sebastian Siol, Hendrik Sträter, Rudolf Brüggemann, Joachim Brötz, Gottfried H. Bauer, Andreas Klein, Wolfram Jaegermann,
Journal of Physics D: Applied Physics, **46**, 495112, 2013

Detailed photoluminescence studies of thin film Cu_2S for determination of quasi-Fermilevel splitting and defect levels

Hendrik Sträter, Rudolf Brüggemann, Sebastian Siol, Andreas Klein, Wolfram Jaegermann, Gottfried H. Bauer,
Journal of Applied Physics, **114**, 233506, 2013

Spectral Calibrated and Confocal Photoluminescence of Cu_2S Thin-Film Absorber

Hendrik Sträter, Rudolf Brüggemann, Sebastian Siol, Andreas Klein, Wolfram Jaegermann, Gottfried H. Bauer,
MRS Proceedings, **1538**, 2013

Intrinsic Energy Band Alignment of Functional Oxides

Shunyi Li, Feng Chen, Robert Schafranek, Thorsten Bayer, Karsten Rachut, Anne Fuchs, Sebastian Siol, Mirko Weidner, Verena Pfeifer, Jan Morasch, Cosmina Ghinea, Emmanuel Arveux, Richard Günzler, Jürgen Gassmann, Christoph Körber, Yvonne Gassenbauer, Frank Säuberlich, Gutlapalli Venkata Rao, Sandrine Payan, Mario Maglione, Cristina Chirila Lucian Pintilie, Lichao Jia, Klaus Ellmer, Michael Naderer, Klaus Reichmann, Ulrich Böttger, Sebastian Schmelzer, Raluca C. Frunza, Hana Uršič, Barbara Malič, Wen-Bin Wu, Paul Erhart, Andreas Klein
Physica Status Solidi RRL, 1–6, 2014 (DOI: 10.1002/pssr.201409034)

Konferenzbeiträge

E-MRS Spring Meeting, 27. - 31. Mai 2013, Strasburg:

Energy band alignment of Cu-oxides

Sebastian Siol, Mirko Weidner, Jonas Deuermeier, Wolfram Jaegermann, Andreas Klein

Energy band alignment at interfaces of functional oxides

Shunyi Li, Feng Chen, Robert Schafrank, Thorsten Bayer, Karsten Rachut, Anne Fuchs, Sebastian Siol, Verena Pfeifer, Jan Morasch, Cosmina Ghinea, Emanuel Arveux, Jonas Deuermeier, Andreas Klein

MRS Spring Meeting, 1. - 5. April 2013, San Francisco:

PVD of thin Copper Sulfide (Cu₂S) Films for Photovoltaic Applications

Sebastian Siol, Hendrik Straeter, Rudolf Brueggemann, Gottfried H. Bauer, Andreas Klein, Wolfram Jaegermann

Spectral Calibrated and Confocal Photoluminescence of Cu₂S Thin Film Absorbers

Hendrik Straeter, Sebastian Siol, Rudolf Brueggemann, Gottfried H. Bauer, Andreas Klein, Wolfram Jaegermann

The Challenge of Finding New Absorber Materials for Thin Film Solar Cells

Anja Schneikart, Sebastian Siol, Anne Fuchs, Thomas Unold, Hans-Werner Schock, Hendrik Straeter, Rudi Brueggemann, Gottfried H. Bauer, Sebastian ten Haaf, Gerhard Jakob, Claudia Felser, Michael Haag, Johannes Windeln, Christina Schulz, Bernd Szyszka, Stephan Ulrich, Andreas Klein, Wolfram Jaegermann

Energy Band Alignment at Interfaces of Functional Oxides

Andreas Klein, Shunyi Li, Feng Chen, Robert Schafrank, Emanuel Arveux, Thorsten Bayer, Karsten Rachut, Anne Fuchs, Sebastian Siol, Jonas Deuermeier, Jan Morasch, Verena Pfeifer, Cosmina Ghinea

EU-PVSEC, 24. - 28. September 2012, Frankfurt:

PVD of Copper Sulfide (Cu₂S) as an Alternative Absorber Material in Thin Film Solar Cells

Sebastian Siol, Hendrik Sträter, Anja Schneikart, Gottfried H. Bauer, Andreas Klein and Wolfram Jaegermann

E-MRS Spring Meeting, 14. - 18. Mai 2012, Strasburg:

PVD of Copper Sulfide (Cu_2S) as alternative absorber material in thin film solar cells

Sebastian Siol , Hendrik Sträter, Gottfried H. Bauer, Andreas Klein and Wolfram Jaegermann

DPG Frühjahrstagung, 25. - 30. März 2012, Berlin:

Optoelectronic properties of thin film Cu_2S

Hendrik Sträter, Rudolf Brüggemann, Gottfried H. Bauer, Sebastian Siol, Andreas Klein and Wolfram Jaegerman

EU-PVSEC, 5. - 9. September 2011, Hamburg:

The BMBF PINET project: p-i-n solar cells with alternative absorber materials

Anja Schneikart, Sebastian Siol, Andreas Klein and Wolfram Jaegermann



Danksagung

Die Danksagung ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.



Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.



Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 9. Oktober 2014

(Sebastian Siol)